

المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

الكتاب المرجع في الكيمياء للمرحلة الثانوية

بالوطن العربي

الجزء الرابع

كيمياء العناصر

الكتاب المرجع

عنوان الكتاب	المؤلفون
الجزء الأول :	
الذرات والجزيئات	كلية العلوم / جامعة بغداد د. فؤاد قنبور د. غازي عبد الوهاب درويش د. نعمان سعد الدين النعيمي
الجزء الثاني :	
التفاعلات الكيميائية	كلية العلوم / جامعة الملك سعود / الرياض د. سليمان حماد الخويطر د. ابراهيم الزامل الزامل د. محمد عبد العزيز الحجاجي
الجزء الثالث :	
حالات المادة وتحولاتها	كلية العلوم / جامعة دمشق د. صلاح يحياوي د. موفق شخاشيرو د. هيام بيرقدار
الجزء الرابع :	
كيمياء العناصر	كلية العلوم / الجامعة التونسية د. الهادي زروق د. المولدي عبد الكافي د. قاسم أم الزين
الجزء الخامس :	
كيمياء المركبات العضوية	كلية العلوم / الجامعة الأردنية د. موسى الناظر د. عادل جرار
الجزء السادس :	
الانسان والكيمياء	كلية العلوم / جامعة الخرطوم د. عبد الرحمن عبد النور د. يسن عثمان النجومي د. عبد المنعم ساتي



ت / 1988 / 12 / 006



المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

ادارة التربية

المشروع الريادي لتطوير تدريس
الكيمياء في المرحلة الثانوية
بالوطن العربي

الكتاب المرجع

الجزء الرابع

كيمياء العناصر

المؤلفون

د. الهادي زروق
استاذ الكيمياء بجامعة تونس

د. المولدي عبد الكافي
أستاذ الكيمياء بجامعة تونس

د. قاسم أم الزين
استاذ الكيمياء بجامعة تونس

المُراجع

د. هيام بيرقدار
أستاذة الكيمياء بجامعة دمشق

المحرر

د. موفق شخاشيرو
استاذ الكيمياء بجامعة دمشق

تونس 1988

منسّق المشروع
الدكتـور مديح عمـران
الخبير بالمنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

زروق، الهادي

كيمياء العناصر / الهادي زروق؛ المولدي عبد الكافي؛ قاسم أم الزين... .ـ تونس : المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، إدارة التربية، 1987 .ـ 406 ص .ـ (سلسلة الكتاب المرجع)

ت / 1988 / 12 / 006

تقديم

تدفع إرادة التغيير والتطوير الدول العربية، منفردة ومجتمعة، إلى بذل الجهود لتجديد التربية وتحديثها، باعتبارها الأداة الفعالة والوسيلة الأساسية في بناء الانسان القادر على استيعاب مستحدثات العصر وتمثلها والتأثير فيها.

وتسعى المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم إلى دعم هذا الاتجاه لدى الدول العربية فتحشد طاقاتها تنظيرا وتنسيقا، وتعاونا، ومتابعة، لمعالجة قضايا التربية المختلفة، سياسات وأهدافا ومضامين وسبلا ووسائل من أجل الانسان العربي والتنمية العربية.

وقد أكدت استراتيجية تطوير التربية العربية على «أن مشكلات التربية على مستوى الوطن العربي لا يمكن مواجهتها بالجهود القطرية وحدها ولا مناص من تناولها على الصعيد القومي من حيث الفكر ومن حيث التطبيق ومن حيث الموارد البشرية والموارد المالية على السواء، فقومية العمل العربي ضرورة لا بد منها».

ويمثل البرنامج الريادي لتطوير تدريس العلوم والرياضيات في مراحل التعليم العام بالوطن العربي أحد الأنشطة الهامة التي أولتها المنظمة عناية خاصة وأدرجتها ضمن خططها.

ويضم هذا البرنامج مشروعات ريادية متعددة تتصل بتطوير تدريس علوم الاحياء والرياضيات والفيزياء والكيمياء والعلوم المتكاملة. وكان من ثمراته وضع محتويات مناهج متطورة وتأليف كتب مدرسية للطلاب تلبي حاجات الأقطار العربية وتتناسب مع إمكاناتها، وتساير الاتجاهات العالمية الحديثة، وعقد دورات تدريبية للقيادات التعليمية. وقد أفادت الأقطار العربية كلها من هذه المشروعات إفادة طيبة.

وقد نهجت المنظمة في تنفيذ مشروع تطوير تدريس الكيمياء نهجا آخر، توخت منه أن تقدم للأقطار العربية مرجعًا علميًا في الكيمياء يشكل أساسا موحدا في بناء القاعدة العلمية المشتركة في المناهج والكتب المدرسية العربية، ومصدرا عربيا يعين على تعريب علوم الكيمياء واستخدام مصطلح موحد فيها.

وتنفيذا لهذا المنهج وضعت المنظمة كتاباً مرجعيًا في ستة أجزاء يتناول كل جزء منها قسما من أقسام الكيمياء الرئيسية وهي : الذرات والجزيئات ـ التفاعلات الكيميائية ـ حالات المادة وتحولاتها ـ كيمياء العناصر ـ كيمياء المركبات العضوية ـ الانسان والكيمياء.

وتتميز هذه الكتب بسعة المعلومات وحداثتها، وباستخدام المؤلفين النهج التربوي في عرضها، وتناولها الموضوعات المتصلة بالخامات المعدنية المتوافرة في الأرض العربية وطرق استخراجها واستثمارها، وبوفرة التجارب العملية والتمارين التطبيقية المحتوية عليها.

ولعل أبرز ما يميز هذه الكتب أنها ثمرة تعاون عربي علمي، أسهم فيه ما ينوف على خمسين مختصا ومسؤولا من الأقطار العربية والمنظمات العربية المتخصصة، إلى جانب جهود اللجان الوطنية العربية التي تعاونت مع المنظمة وقدمت مقترحات مفيدة أغنت محتويات هذه الكتب وأثرتها.

وان هذه الكتب وعاء لتفاعل الاتجاهات العلمية السائدة في الجامعات العربية والثقافات التي نهل منها أساتذة هذه الجامعات عربية كانت أم أجنبية، وتطبيق عملي لتوحيد المصطلحات الكيميائية التي اتفق عليها المؤلفون واتحاد الكيميائيين العرب ومكتب تنسيق التعريب ومجامع اللغة العربية، وابراز دور العلماء العرب المسلمين في وضع أسس علم الكيمياء.

والمنظمة تضع هذا العمل العلمي المتميز بين أيدي المهتمين بتطوير تدريس الكيمياء في الوطن العربي من واضعي المناهج ومؤلفي الكتب المدرسية ومدرسي الكيمياء والطلاب آملة أن يجدوا فيه ما يصبون إليه.

والله أسأل أن يحقق آمال هذه الأمة في الرفعة والمنعة وأن يعينها على وصل ماضيها بمستقبلها.

د. محيي الدين صابر
المدير العام

مراحل تنفيذ المشروع

يهدف المشروع الريادي لتطوير تدريس الكيمياء في المرحلة الثانوية بالوطن العربي الى تحديث تدريس هذه المادة، بما يلبي حاجات الأقطار العربية، ويستوعب تطور المادة النظري والتطبيقي في العالم. وذلك بتأليف كتاب مرجع يستفيد منه واضعو المناهج، ومؤلفو الكتب المدرسية، والمدرسون، والطلاب. وقد تم تنفيذ هذا المشروع في عدد من المراحل تناولت استطلاع الواقع، ووضع منهاج حديث، وتأليف كتاب مرجع في ستة أجزاء.

استطلاع واقع تدريس الكيمياء في التعليم العام :

تم الوقوف على مشكلات تدريس الكيمياء والصعوبات التي تعترض تطويره في مراحل التعليم العام، فاستبانت ضرورة وضع منهاج حديث يتجسد في كتاب مرجع يُسترشد به عند وضع الكتب المحلية في الاقطار العربية (اجتماعان لخبراء ومسؤولين / الاسكندرية عام 1976 والكويت عام 1977).

وضع منهاج جديد :

وضعت المنظمة، بالتعاون مع خبراء ومسؤولين عرب، منهاجا جديدا في الكيمياء تناول الموضوعات المختلفة التي تدرس في المرحلة الثانوية من مدارس التعليم العام في الاقطار العربية، ووزعته على جهات الاختصاص فيها لدراسته وبيان مقترحاتها حوله. ثم عدلته المنظمة استنادا الى المقترحات الواردة اليها، وأقرته في حلقتين بحثيتين / الرباط عام 1970 وعمّان عام 1982.

تأليف الكتاب المرجع :

رشّحت الدول العربية عددا من اساتذة الكيمياء في جامعاتها لتأليف الكتاب، فكلفت المنظمة ست فرق عمل من ست جامعات عربية، حددتهم بالتشاور مع اللجان الوطنية، وفق معايير تتصل بالاختصاص الدقيق، وتنوع الثقافة التي نهلوا منها، وتكامل المدارس العلمية التي يتبعونها، والخبرة في تعريب العلوم.

قام المؤلفون بتأليف الكتاب بعد اتفاقهم، على المنهج المقدّم، وخطة التأليف، والمواصفات العلمية والفنية للكتب، وعلى المصطلحات العلمية التي يستخدمونها فيها(*)، في اجتماع عقدته المنظمة، بحضور ممثلين عن اتحاد الكيميائيين العرب، ومجامع اللغة العربية، ومكتب تنسيق التعريب (عمّان عام 1983).

اقرار اجزاء الكتاب المرجع :

أقرت حلقة بحثية عقدت بعمان عام 1983 اجزاء الكتاب المرجع الستة، بعد مناقشتها من قبل المؤلفين والمسؤولين عن تطوير تدريس الكيمياء في وزارات التربية العربية واحالتها على مراجعين.

المراجعة والتحرير :

قام بمراجعة كل جزء استاذ مختص اعاد النظر بالكتاب وفق ملاحظات الحلقة البحثية وبالاتفاق مع المؤلفين، ثم قام محرر عام بصياغتها بروح واحدة محققا التكامل فيما بينها، في المضمون والاسلوب واللغة والمصطلح.

وقد تعاونت إدارة التربية بالمنظمة مع إدارة العلوم فيها، ومع وزارات التربية العربية، ومكتب تنسيق التعريب ومجامع اللغة العربية، واتحاد الكيميائيين العرب في تنفيذ هذا المشروع ساعية من وراء ذلك للافادة من الخبرات العربية الغنية، وتقديم عمل كامل يسعى الى بلوغ أقصى ما يمكن من الدقة والجودة، مع ايمان المنظمة أن هذا العمل يغنى بالتطبيق والتقويم، وان الطبعة الثانية سوف تتضمن ما يضيفانه.

وفيما يلي قائمة باسماء السادة الذين شاركوا في مراحل تنفيذ هذا المشروع وقد تجاوز عددهم الخمسين مختصا :

من الدول العربية :

1 ـ المملكة الاردنية الهاشمية

د. موسى الناظر	كلية العلوم / الجامعة الاردنية
د. عادل جرار	كلية العلوم / الجامعة الاردنية
أ. محمد عمرو الجابري	مسؤول المناهج في وزراة التربية

(*) نظمت المصطلحات في جداول باللغات العربية والانكليزية والفرنسية تضمن منها الجزء الأول، «الذرات والجزيئات»، مصطلحات الكيمياء اللاعضوية، وتضمن الجزء الخامس، «كيمياء المركبات العضوية»، مصطلحات الكيمياء العضوية.

أ. عبد المجيد عباينة	مشرف تربوي للعلوم
أ. زكريا عايد الحباشنة	مشرف تربوي للعلوم
السيدة جهاد فوزي الهدمي	عضو برامج كليات المجتمع
أ. ناصر محمد عكور	مشرف تربوي للعلوم

2 ـ دولة الامارات العربية المتحدة

د. أحمد علي أبوطه	رئيس شعبة العلوم بإدارة المناهج
أ. محمد مراد عبد الله	عضو فني في شعبة العلوم

3 ـ دولة البحرين

أ. علي أحمد مال الله	اخصائي مناهج

4 ـ الجمهورية التونسية

د. محمد العربي بوقرة	كلية العلوم / الجامعة التونسية
د. الهادي زروق	كلية العلوم / الجامعة التونسية
د. المولدي عبد الكافي	كلية العلوم / الجامعة التونسية
د. أبوالقاسم أم الزين	كلية العلوم / الجامعة التونسية
أ. محمد الدبابي	متفقد أول للتعليم الثانوي

5 ـ المملكة العربية السعودية

د. سالم الشويمان	كلية العلوم / جامعة الملك سعود / الرياض
د. ناصر عبد الرحمن الفالح	مسؤول المناهج بوزارة المعارف
د. سليمان الخويطر	كلية العلوم / جامعة الملك سعود
د. ابراهيم الزامل الزامل	كلية العلوم / جامعة الملك سعود
د. محمد عبد العزيز الحجاجي	كلية العلوم / جامعة الملك سعود
أ. صالح العثمان الصالح	مسؤول المناهج بوزارة المعارف

6 ـ الجمهورية العربية السورية

د. صلاح يحياوي	كلية العلوم / جامعة دمشق
د. موفق شخاشيرو	كلية العلوم / جامعة دمشق
د. هيام بيرقدار	كلية العلوم / جامعة دمشق
أ. سيف الدين بغدادي	موجه أول للعلوم في وزارة التربية
أ. جورج ديب	موجه أول للعلوم في وزارة التربية

7 ـ **جمهورية السودان**

د. عبد الرحمن عبيد عبد النور	كلية العلوم / جامعة الخرطوم
د. يسن عثمان النجومي	كلية العلوم / جامعة الخرطوم
د. عبد المنعم ساتي	كلية العلوم / جامعة الخرطوم
أ. سيد أحمد الشريف عبد القادر	معهد التربية / بخت الرضا
أ. عبد الوهاب محمد ابراهيم	معهد التربية / بخت الرضا

8 ـ **الجمهورية العراقية**

د. سالم الاحمدي	خبير المناهج بوزارة التربية
د. فؤاد قنبور	كلية العلوم / جامعة بغداد
د. غازي درويش	كلية العلوم / جامعد بغداد
د. نعمان سعد الدين النعيمي	كلية العلوم / جامعة بغداد
أ. جعفر محمد باقر عبد الجبار	عضو المناهج بوزارة التربية

9 ـ **فلسطين**

أ. عبد ابراهيم السلال	موجه اختصاصي للعلوم الفيزيائية والكيميائية بمدينة دمشق

10 ـ **دولة قطر**

أ. محمد حسام الدين مصطفى	باحث تربوي للعلوم في ادارة المناهج

11 ـ **دولة الكويت**

د. نزار رباح الريس	كلية العلوم / جامعة الكويت
أ. حسان حسن شحادة	موجه فني للكيمياء بوزارة التربية

12 ـ **الجماهيرية العربية الليبية الشعبية الاشتراكية**

أ. علي عمّار عبد الكريم	خبير أول للعلوم بامانة التعليم

13 ـ **المملكة المغربية**

د. عبد الله مسلوط	مدير التعليم العالي بوزارة التربية
د. ابراهيم الوادي	كلية العلوم / جامعة محمد الخامس / الرباط

أ. عزالدين أمين	مدير المناهج بوزارة التربية
أ. سرسي عبد القادر	مفتش العلوم بوزارة التربية
أ. محمد المجذوبي	مفتش العلوم بوزارة التربية
أ. بلمليح مسيكة محمد	مفتش العلوم بوزارة التربية

14 ـ الجمهورية العربية اليمنية

أ. محمد أحمد سنان	خبير علوم بادارة المناهج

15 ـ جمهورية اليمن الديمقراطية الشعبية

السيدة زينة اسماعيل	مسؤولة مادة الكيمياء بوزارة التربية والتعليم

من المنظمات العربية والاتحادات :

16 ـ مكتب التربية العربي لدول الخليج

أ. محمد حسن المطوع	باحث فني بالمركز العربي للبحوث التربوية بدول الخليج

17 ـ مجمع اللغة العربية بالقاهرة

د. عبد العظيم حنفي صابر	مسؤول المصطلحات العلمية الكيميائية بالمجمع

18 ـ اتحاد الكيميائيين العرب

د. أحمد الحاج سعيد	رئيس لجنة التعريب بالاتحاد

19 ـ المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

أ. خيري نشواتي	مدير ادارة التربية
أ. محمد محمود الرفاعي	مدير ادارة العلوم
د. مديح عمران	خبير تدريس العلوم بالمنظمة
أ. توفيق عمارين	خبير المصطلحات العلمية بمكتب تنسيق التعريب في الرباط

مقدمة

يمثل هذا الكتاب الجزء الرابع من الكتاب المرجع في الكيمياء الذي نفذته المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم في اطار المشروع الريادي لتطوير تدريس العلوم والرياضيات بهدف تطوير تدريس الكيمياء في مراحل التعليم بالوطن العربي.

وانه لشرف كبير لنا ان نشارك في هذا المشروع القومي الهام بتأليف الجزء الرابع منه الذي اهتم بكيمياء العناصر، وقد بدأنا بتقديم بعض المبادىء والمعلومات الأساسية الممهدة لدراسة العناصر للتذكير بها دون الخوض في أعماقها، حيث ان الاجزاء الثلاثة السابقة تعرضت بصفة ضافية لمعظمها واوفتها حقها.

أما الفصول الباقية، فقد اهتمت بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر مع التركيز على البعض منها، بحسب وفرتها في الطبيعة وأهميتها في مجالي الصناعة والمخبر وكذلك بحسب فاعليتها، وقد ختمنا كل الفصول، ما عدا الفصل التاسع الخاص بالغازات النادرة، بمجموعة من المسائل والتمارين لتمكين القارىء من اختبار معلوماته وتعميق تفكيره في مجال الكيمياء. ومن بين هذه المسائل والتمارين ما قد يصعب حله، اذا ما اكتفى القارىء بالمعلومات الواردة في هذا الكتاب، وضعناها عمدا حتى يتعود الطالب التقصي والبحث والرجوع الى ما تضمنته الاجزاء الأخرى من معلومات هامة تعينه على الاهتداء الى الاجوبة الصحيحة أو المعقولة منها على الأقل، وتذكي مقدرته على الربط بين فروع الكيمياء المختلفة ومعرفة العلاقات فيما بينها.

وقد اعتمدنا في اختيار المصطلحات الكيميائية على ما توصلت إليه المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم في ندواتها الخاصة ومؤتمرات التعريب التي عقدتها محاولين تطبيق القواعد العالمية الصادرة عن منظمة الـ IUPAC حتى لا بعزل القارىء عن المراجع المحررة باللغات الاجنبية وخاصة منها الانجليزية، مؤمنين ان المصطلحات الصحيحة سوف تفرض نفسها وسترسخ بالاستعمال.

ونحن في هذا الكتاب بذلنا قصارى جهدنا لتقديم عمل مفيد نأمل أن نتلقى من القراء الكرام المقترحات والملاحظات القيمة التي تعيننا على الرفع من مستوى هذه المشاركة المتواضعة.

المؤلفون

الفصل الأول

المبادىء والمعلومات الأساسية لكيمياء العناصر*

1-1 ـ الذرة ومكوناتها

1-1-1 ـ لمحة تاريخية

يتفق جل المؤرخين على أن المصريين القدامى هم أول من اهتم بعلم المادة وتحولاتها. فالآثار التي تركوها جدُّ ثرية بالأدلة على مدى تقدم بعض الصناعات التي كانت عندهم، من ذلك صناعة الزجاج والمواد الملوِّنة والمواد المستعملة في التحنيط واستخراج وتنقية المعادن النبيلة مثل الذهب.

إلا أن هذه العناية كانت ذات صبغة فنية أكثر منها علمية وعلى ما يبدو اعتُبرت هذه « الصناعات الكيميائية » مقدسة وتابعة إلى رجال الدين الذين كانوا بدورهم يحيطونها بسرية تكاد تكون تامة.

ترجع أول نظرية ذرية للمادة إلى الفيلسوف اليوناني **ديموقريطوس (في** القرن الخامس ق. م.) وكانت الذرة تعتبر حينذاك « حبة صغيرة جدا من المادة غير قابلة للتجزئة أو الافناء ». لم تلق هذه النظرية صدى كبيرا في ذلك الوقت ولم تتبعها أية تجارب علمية لتدعيمها، وكانت فكرة فلسفية أكثر منها علمية.

ومما عطل انتشار فكرة الذرة، نذكر على الأخص، نظرية الفيلسوف **أرسطو** الذي كان يعتقد في استمرارية تجزئة المادة بصورة لا نهائية، كما كان يعتقد بنظرية العناصر الأربعة (البرودة، الحرارة، اليبوسة والسيولة).

يعتبر الانجليزي **دالتون** (Dalton) أول من بدأ الدراسات لمعرفة مكونات المادة وذلك في أواخر القرن الثامن عشر وأوائل القرن الذي يليه. ثم واصل من بعده العديد من العلماء تدعيم النظرية الذرية للمادة باكتشاف قوانين أكدت في مجموعها وجود الذرات.

ومن أهم الأعمال التي ساهمت في بداية الأمر في توضيح مفهوم الذرة نخص بالذكر :

- قانون حفظ الكتلة **للافوازيه** (Lavoisier) سنة 1775.
- قانون النسبة الثابتة **لبروست** (Proust) سنة 1799.

---

* المعلومات الواردة في هذا الفصل ملخص مفيد لمفاهيم أساسية ذُكرت بالتفصيل في الفصول الثاني والثالث والرابع من الكتاب الأول « الذرات والجزيئات » من هذه السلسلة. وقد ارتأينا تلخيصها بسبب صلتها الوثيقة بموضوع هذا الكتاب.

- قانون النسب المضاعفة **لدالتون** (Dalton) سنة 1809.
- قانون الحجوم المتفاعلة **لغاي لوساك** (Gay Lussac) سنة 1805.
- قوانين التحليل الكهربائي **لفاراداي** (Faraday) سنة 1823.

وبغض النظر عن تدعيمها لوجود الذرة، فقد بينت ظاهرة التحلل الكهربائي، أن المادة مركبة وليست بسيطة، وأن في محتوياتها وحدات مادية حاملة لشحنات كهربائية.

نتجت عن تجارب **فاراداي** ضرورة التعمق في البحث عن مكونات الذرة؛ فقد توصل **كروكس** (Crooks) إلى اكتشاف الأشعة الكاثودية ثم توصل **طومسون** (Thomson) من بعده إلى معرفة نسبة e/m لشحنة الالكترون على كتلته. وفي الفترة المتراوحة بين 1906 و 1909 تمكن **ميليكان** (Millikan) من قياس شحنة الالكترون. وتوصل بعده **رذرفورد** (Rutherford) سنة 1910 إلى معرفة أن الذرة تتكون من نواة صغيرة ذات شحنة موجبة « تدور » حولها الكترونات وأن معظم حجمها فارغ.

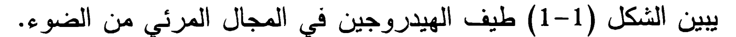
انطلاقا من كل هذه المعطيات، حاول عدة علماء وضع نماذج لبنية الذرة وفيما يلي نقدم أول نموذج وفّق إلى حد بعيد بين النتائج التجريبية والنظريات الفيزيائية المعروفة آنذاك.

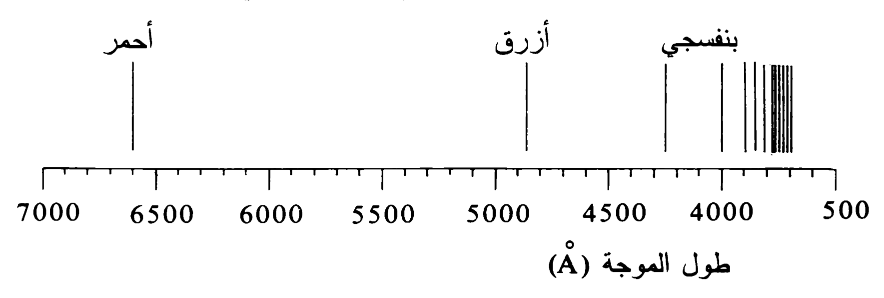
2-1 ـ نموذج بور لذرة الهيدروجين

2-1-1 ـ مقـدمـة

من المعروف أن الضوء الأبيض ينفصل إلى مركباته الأساسية بمروره خلال موشور. وعندما يقع الضوء الخارج من الموشور على لوحة تصوير ينتُج طيف مستمر تتسلسل فيه الألوان بصورة تدريجية من الأحمر إلى البنفسجي ويدعى هذا الطيف **بالطيف المستمر** (Continuous Spectrum).

أظهرت التجارب الفيزيائية أن طيف الهيدروجين الذري غير متواصل، بل هو متكون من عدة خطوط منفصلة بعضها عن بعض، منها ما ينتمي للضوء المرئي ومنها ما ينتمي إلى ما فوق البنفسيجي. يشار إلى هذا الطيف **بالطيف الخطي** (Line Spectrum).


يبين الشكل (1-1) طيف الهيدروجين في المجال المرئي من الضوء.



الشكل (1-1): طيف الهيدروجين في المجال المرئي (سلسلة بالمرBalmer)

يتميز كل خط من خطوط هذا الطيف بعدد موجي $\bar{\nu}$ (مقلوب طول الموجة λ) يخضع للعلاقة التالية :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = K \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

تمثل الرموز p و q أعدادا صحيحة موجبة (مع p أصغر من n)، أما K فهو ثابت.

اكتشف بالمر (Balmer) سنة 1885 في أول الأمر أن الأعداد الموجبة لبعض من خطوط طيف الهيدروجين الذري تخضع إلى الصيغة الرياضية التالية :

$$\bar{\nu} = K \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

حيث يمثل الرمز n عدد صحيح و K عدد ثابت يساوي $1,0974 \times 10^{7}$ م$^{-1}$.

تبين فيما بعد أن الاعداد الموجيّة لبعض الخطوط الأخرى في طيف الهيدروجين تخضع للصيغتين التاليتين :

ليمان (Lyman) سنة 1905 $\quad \bar{\nu} = K \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

باشن (Paschen) سنة 1907 $\quad \bar{\nu} = K \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

لم يتمكن علماء الفيزياء الكلاسيكية من تفسير هذه المشاهدات وإعطاء تعليل للطيف الخطي لذرة الهيدروجين الأمر الذي دفع بور (Bohr) سنة 1913 إلى استخدام النظرية الكمية لبلانك (Planck) إلى جانب نتائج تجارب أخرى لمحاولة تفسير طيف الهيدروجين.

1-2-2 افتراضات بور

يرتكز نموذج بور لذرة الهيدروجين على ثلاثة **افتراضات** أساسية :

1 ـ يوجد حول النواة عدة مدارات يمكن للالكترون أن يتحرك في إحداها بدون تغيير في طاقته ويتميز كل مدار بطاقة ثابتة ناتجة عن الطاقة الحركة وطاقة الكمون للالكترون.

2 ـ يمكن للالكترون التنقل من مدار ما (طاقته E_1) إلى مدار آخر (طاقته E_2) أو العكس وذلك بامتصاص أو بإصدار إشعاع متميز بتواتر لا خاضع للمعادلة التالية :

$$لا = \frac{|E_1 - E_2|}{h} = \frac{|\triangle E|}{h}$$

3 ـ تخضع قيمة العزم الزاوي (I) للالكترون في مدار مستقر للمعادلة التالية :

$$I = mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

حيث m كتلة الالكترون، v سرعته، r نصف قطر مداره و n عدد صحيح.

اعتمادا على هذه الافتراضات، تكون طاقة الالكترون في مدار ما :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\frac{1}{n^2}$$

حيث h ثابت بلانك الذي يساوي $6,626\times10^{-34}$ جول/ث و n عدد موجب صحيح مميّز للمدار الذي يتحرّك فيه الالكترون.

يتبين هكذا أن الطاقة الكلية لذرة الهيدروجين تتعلق بكمية ثابتة معينة وأن هذه الطاقة تساوي القيمة E_1 (عندما $n=1$) أو إحدى كسورها التالية :

$$\frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16} \cdots\cdot \frac{E_1}{n}$$

وعندما ينتقل الالكترون من مدار معين n_1 إلى مدار آخر n_2 تتغير طاقته بكمية $\triangle E$ تساوي :

$$\triangle E = |En_1 - En_2| = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left|\frac{1}{n^2_1} - \frac{1}{n^2_2}\right| = K\left|\frac{1}{n^2_1} - \frac{1}{n^2_2}\right|$$

للمعادلة السابقة أهمية كبرى إذ هي تفسر الطيف الخطي لذرة الهيدروجين.
كلما انتقل الالكترون من مدار طاقته En_2 إلى مدار آخر طاقته En_1 (مع الافتراض أن En_1 أكبر من En_2) ارتفعت طاقة الالكترون بمقدار $\triangle E$ يساوي طاقة الفوتون الممتص من قبل

الالكترون : $\triangle E = h\nu$. وعندما يتدرج الالكترون في الاتجاه المعاكس، تنخفض طاقته بكمية مساوية لـ $\triangle E$ ويتسبب هذا الانخفاض في إصدار فوتون له نفس الطاقة $h\nu$ ويتميز بعدد موجي ν :

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \triangle E = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

حيث R_H ثابت **رايدبرغ** (Rhydberg). تجدر الاشارة إلى أن قيمة ثابت رايدبرغ الناتجة عن نظرية بور تساوي قيمة الثابت K الوارد في صيغ بالمر وليمان وباشن والناتجة عن دراستهم لطيف الهيدروجين.

3-2-1 الأعداد الكمية (Quantum Numbers)

العدد الكمي الرئيسي n

أظهرت دراسة بور لذرة الهيدروجين أن ثمة عددا صحيحا له أهمية بالغة، إذ أنه يحدد حالة الالكترون من ناحيتي الطاقة والبعد ويسمى هذا العدد «العدد الكمي الرئيسي» ويرمز إليه بحرف n.

يأخذ هذا العدد n القيم الصحيحة 1، 2، 3،... الخ ويشار إلى سويات الطاقة المقابلة للقيم n = 1، n = 2، n = 3... الخ بالأحرف اللاتينية K، L، M،... الخ، وهي تمثل الطبقات الالكترونية الرئيسية.

العدد الكمي الثانوي l

بينت دراسة طيف الهيدروجين أن خطوط هذا الطيف تتكون في الحقيقة من عدة خطوط دقيقة متقاربة جدا. ولم تتمكن نظرية بور من تفسير هذا التعدد، الأمر الذي أدى **بسمر فيلد** (Sommerfeld) إلى تعديلها وذلك بأن بين أنه إضافة إلى الأفلاك الدائرية يمكن للالكترون أن يتحرك على أفلاك أهليليجية.

يتميز كل فلك اهليليجي بعدد صحيح يسمى «العدد الكمي الثانوي» ويرمز إليه بحرف l. ولكل قيمة معينة للعدد الكمي الرئيسي، يوجد عدد كمي ثانوي l يأخذ (n—1) قيمة صحيحة تتراوح بين الصفر و (n—1).

فبالنسبة لسوية الطاقة n = 1 نجد عددا كمّيًا ثانويا وحيدا هو l = o وبالنسبة لسوية الطاقة n = 2 يوجد عددان كميان ثانويان l = o و l = 1.

يرمز إلى الحالة l = o بحرف s وإلى l = 1 بحرف p وإلى l = 2 بحرف d وإلى l = 3 بحرف f.

ووفقا لهذه النتائج أصبحت طاقة الالكترون تعرف بعددين كميين، رئيسي وثانوي، هما n و l. يشار مثلا إلى الالكترون في الحالة n = 1 و l = o بالرمز 1s وفي الحالة n= 3 و l = 1 بالرمز 3 p.

تحتوي كل طبقة رئيسية على عدة **مستويات فرعية للطاقة** تختلف بعضها عن بعض وذلك حسب قيم الأعداد الكمية الثانوية مثال ذلك أنه في الطبقة الرئيسية المتميزة بـ n=2، يوجد مستويان طاقيان فرعيان، يناسب أحدهما لـ l = o والثاني لـ l = 1، ويسمى كل واحد من المستويين « طبقة فرعية ».

العدد الكمي المغناطيسي m

بينت التجارب أن خطوط طيف الهيدروجين تتعدد تحت تأثير مجال مغناطيسي، وهذا ما يسمى بظاهرة **زيمان** (Zeeman). وقد استوجب توضيح هذه المشاهدة إضافة عدد كمي ثالث يسمى بالعدد الكمي المغناطيسي ويرمز إليه بحرف m.

ولكل قيمة معينة للعدد الكمي الثانوي l هناك (2l+1) قيم صحيحة للعدد الكمي المغناطيسي m. وتتفاوت هذه القيم من $-\ell$ إلى $+\ell$

فمثلا بالنسبة للحالة l=3 يأخذ العدد «الكمي المغناطيسي»m سبعة قيم صحيحة مختلفة وهي : 3، 2، 1، 0، -1، -2، -3.

العدد الكمي للف الذاتي s

استوجب التقييم الكامل لطاقة الالكترون في حالة ما اعتبار عدد كمي رابع يرتبط بإمكانية دوران الالكترون حول نفسه في اتجاه أو في عكسه. وقد أطلق على هذا «العدد الكمي للف الذاتي» ويرمز إليه بحرف s. يأخذ هذا العدد إحدى القيمتين $+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$.

3-1 ـ النظرية الحديثة لبنية الذرة

1-3-1 ـ مقدمــة

بعد النجاح النسبي الذي لاقته نظرية بور في تفسير طيف الهيدروجين، حاول بعض العلماء تعميم هذه النظرية لدراسة بنية ذرات عناصر متعددة الالكترونات. إلا أنه اتضح بسرعة أن مثل هذه الدراسات تؤدي إلى معادلات رياضية يصعب حلها وذلك لوجوب الأخذ بعين الاعتبار للتأثير المتبادل بين الكترونات الذرة من ناحية والتأثير المتبادل بين هذه

الالكترونات والنواة من ناحية أخرى. وبغض النظر عن هذه الصعوبات الرياضية، لم تتمكن نظرية بور، بالأصل، رغم التعديلات التي أدخلت عليها، من تفسير مُرْضٍ لأطياف العناصر متعددة الالكترونات.

إن تحليل نظرية بور يوضح أن هذه النظرية مبنية في الواقع على افتراضات مأخوذة من الفيزياء الكلاسيكية، وعلى افتراض كمي دخيل على هذه الفيزياء. ويتضح من ذلك أن مفاهيم الميكانيك الكلاسيكي المستعمل، لدراسة سلوك الأجسام الكبيرة تصبح غير صالحة عند تطبيقها على مستوى الذرة، الأمر الذي يوجب توجيه البحوث الخاصة بالذرة نحو إرساء قواعد ميكانيك جديد متميز أساسا بصبغته الكمية.

من أهم العلماء الذين اهتموا بهذا الموضوع، نخص بالذكر العالم الألماني **شرودينغر** (Schrödinger) الذي وُفِّق، باستعمال نتائج بحوث معاصرة له، إلى وضع معادلة رياضية أساسية لميكانيك الكمّ تحمل اسمه.

ومن أهم مزايا هذه المعادلة أن حلّها الرياضي يؤدي إلى اعتبار نفس الأعداد الكِمية n، l و m التي سبق ذكرها.

وتجدر الاشارة هنا إلى أن إدخال مفهوم الكم ناتج عن ضرورة رياضية بغض النظر عن النتائج التجريبية التي كانت منطلقا لنظرية بور.

1-3-2 الأفلاك الذرية

بين ميكانيك الكمّ أن فكرة الفلك الحقيقي للالكترون غير واقعية، وأن كل ما يمكن معرفته هو احتمال وجود الالكترون في نقطة من الفراغ المحيط بالنواة.

إن معالجة معادلة شرود ينغر تعطي عدة حلول يسمى كل واحد منها فلكا ويؤدي في مفهومه الفيزيائي إلى **حساب كثافة احتمال وجود الالكترون في نقطة ما حول النواة.** ونتج عن هذا وضع فكرة « **السحاب الالكتروني** » **(أو الغمامة الالكترونية)**. واعتمادا على هذه الفكرة، تستعمل كلمة **فلك للدلالة على الموقع المحيط بالنواة المتميز بقيمة قصوى لاحتمال وجود الالكترون فيه.**

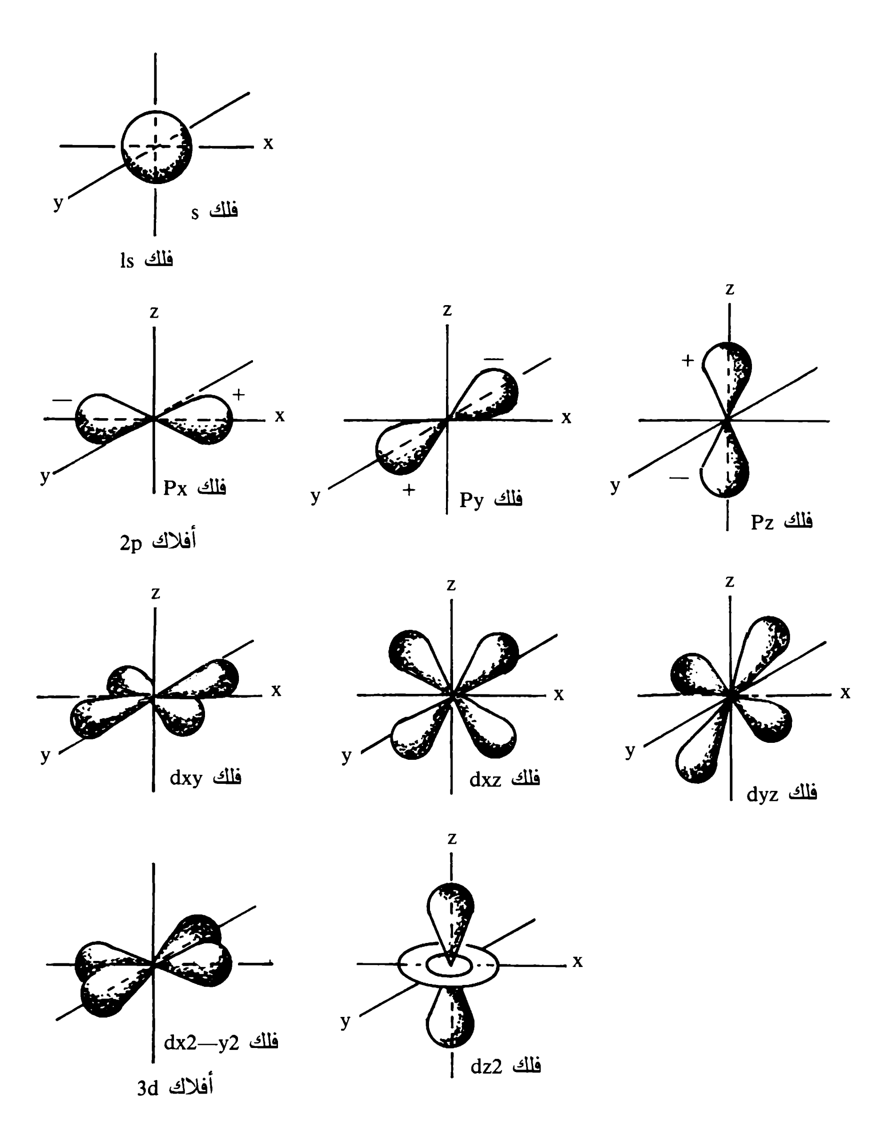
أدت دراسة ذرة الهيدروجين حسب ميكانيك الكمّ إلى معرفة شكل الفلك بدءا من قيم الأعداد الكمية. على سبيل المثال يكون الفلك على شكل كروي بالنسبة للالكترون في الحالة s (l = o)، إلا أن هذه الأفلاك الكروية تبتعد عن النواة بازدياد قيمة العدد الكمي الرئيسي n.

يناسب الحالة p (l = 1) ثلاثة أفلاك متساوية الطاقة ولكنها تتخذ ثلاثة اتجاهات متعامدة يشار إليها بالرموز px، py و pz.

يناسب الحالة d ($l = 2$) خمسة أفلاك يشار إليها بالرموز dxy، dyz، dxz، dz^2 و dx^2-y^2.

وتناسب الحالة f ($l = 3$) سبعة أفلاك.

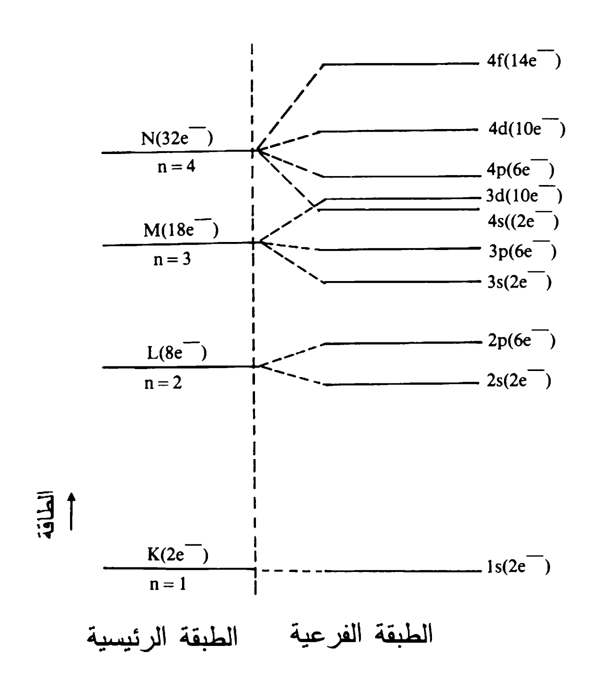
يمثل الشكل (1-2) الأفلاك s، p و d واتجاهاتها في الفراغ.



الشكل (1-2)
الأفلاك s، p و d واتجاهاتها في الفراغ

1-3-3 ـ ترتيب امتلاء الأفلاك بالالكترونات

يتبين مما سبق أن تعيين المكان الذي يحتمل أن يوجد فيه الالكترون يستوجب معرفة الأعداد الكمية الأربعة n، l، m و s التابعة له. وتتغيّر قيمة طاقات الالكترون مع تغير اعداده الكمية. يجب، عند ملء الأفلاك الالكترونية، البدء من الفلك ذي سويّة الطاقة الأصغرية ثم ملء الفلك الذي يليه في سويّة الطاقة.



الشكل (1-3)

سويات الطاقة الرئيسية الأربع الأولى والطاقات الفرعية لكل منها

اعتمادا على **مبدا بولي (Pauli)** الذي ينص على أن في ذرة ما لايوجد الكترونان يتمتعان بنفس الأعداد الكمية الأربعة يلخص الجدول (1-1) توزيع الالكترونات في الطبقات الأربع الأولى، الرئيسية والفرعية.

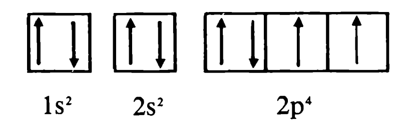
الطبقة الرئيسية	n	l	m	عدد الالكترونات في الطبقة الفرعية	عدد لالكترونات في الطبقة الرئيسية
K	1	0	0	2	2
L	2	0 1	0 +1,0,—1	2 6	8
M	3	0 1 2	0 +1,0,—1 +2,+1,0,—1,—2	2 6 10	18
N	4	0 1 2 3	0 +1,0,—1 +2,+1,0,—1,—2 +3,+2,+1,0,—1,—2,—3	2 6 10 14	32

الجدول (1-1)
توزيع الالكترونات في الطبقات الرئيسية والفرعية

نستنتج من هذا الجدول أن عدد الالكترونات التي يمكن أن تحتويها طبقة رئيسية ذات عدد كمي رئيسي n يساوي $2n^2$.

ويجب أيضا اعتبار **قاعدة هوند (Hund)** في كيفية ترتيب الالكترونات في المدارات التابعة لنفس الطبقة الفرعية. تنص هذه القاعدة على توزّع الالكترونات فرادى (الكترون في كل مدار) أولا ثم يضاف إليها بعد ذلك الكترونا ثانيا.

للتسهيل في الكتابة، يمثل التركيب الالكتروني بمربعات، حيث أن كل مربع يمثل فلكا، بينما تمثل الالكترونات ولفها الذاتي بالأسهم كما هو مبيّن بالنسبة للأوكسيجين مثلا :



2 ـ الجدول الدوري وتركيبه

2-1 ـ مقدمـة

ترجع محاولة تصنيف العناصر ضمن مجموعات متميزة تتشابه في خصائصها الكيميائية إلى القرن التاسع عشر؛ فقد لاحظ العالم الألماني **دوبراينر** (Dobereiner) عام (1820) أن العناصر I، Br و Cl تتميز بخاصيات كيميائية متشابهة، كما لاحظ نفس الشيء بالنسبة للمجموعتين K، Li Na و Ba، Sr، Ca. ثم توصل **دوما** (J.B. Dumas)حوالي سنة 1830 إلى تصنيف بعض العناصر في عدة مجموعات :

F ،Cl ،Br،I
O ،S ،Se ،Te
N ،P ،As ،Sb ،Bi
C ،Si

وانطلاقا من هذه المشاهدات وتبعا لنتائج بحوث أخرى في نفس المنهاج، فكر بعض العلماء في تجميع هذه الترتيبات الجزئية في قالب جدول موحد.

2-2 ـ الجدول الدوري

يعتبر السوفياتي **مندلييف** (Mendeleev) من أول العلماء الذين أرسوا القواعد الأساسية لتركيب الجدول الدوري للعناصر.

تتمثل هذه القواعد في ترتيب العناصر حسب نظام تصاعدي للكتلة الذرية في مجموعات متميزة بتشابه في خصائصها الكيميائية والفيزيائية.

أدى هذا الترتيب إلى جدول ذي مدخلين :

- مدخل أفقي يوافق النظام التصاعدي للكتلة الذرية.
- مدخل عمودي يوافق التشابه في الخصائص.

أعطى مندلييف، في ترتيبه للعناصر، الأولوية لتشابه الخصائص، فنتج عن ذلك إخلال في التصنيف حسب النظام التصاعدي للكتلة الذرية. فللمحافظة على الترتيب القائم على تشابه الخصائص، نلاحظ مثلا تقديم التلوريوم (127,6) على اليود (126,9) والكوبلت(58,9) على النيكل (58,7).

وبتطور النظرية الذرية، أصبح من الواضح أن خصائص العناصر مرتبطة ارتباطا كليا بتركيبها الالكتروني. وعلى هذا الأساس أصبح ترتيب العناصر مرتكزا على النظام التصاعدي للأعداد الذرية،عوضا عن الكتل الذرية.

وفي مطلع هذا الكتاب صورة عن الجدول الدوري المعمول به حاليا.

3-2 ـ أهمية الجدول الدوري

يتعذر على الكيميائي الالمام بالخواص الفيزيائية والكيميائية لكل العناصر، ولذلك يعتبر الجدول الدوري الوسيلة التي لا غنى عنها لتيسير مهمة الكيميائيين الذين يتعاملون مع عناصر متعددة.

يتركب الجدول الدوري من 105 عنصر موزعة على سبعة أدوار أفقية وثمانية عشر عمودا. وينقسم هذا الجدول إلى عدة مجموعات :

ـ المجموعتان العموديتان IA و IIA وهي العناصر القلوية والقلوية الترابية التي تتميز بالتوزيع الالكتروني ns^1 و ns^2 على التوالي.

ـ عناصر المجموعات B، وهي العناصر الانتقالية. تتميز هذه العناصر باحتوائها على الأفلاك d المملتئة جزئيا.

ـ عناصر مجموعة الانثانات والتي تتميز بامتلاء الطبقة الفرعية 4f وهي تبدأ بالسيريوم ($4f^1$) وتنتهي باللوتيسيوم ($4f^{14}$).

ـ عناصر مجموعة الاكتينات التي توافق امتلاء الطبقة الفرعية 5f وبداية امتلاء الطبقة الفرعية 6d. تبدأ مجموعة الاكتينات بالثوريوم وتنتهي باللورنسيوم ($5f^{14}$).

ـ مجموعة اللامعادن والمعادن التي تأتي بعد العناصر الانتقالية. تحتوي هذه المجموعة على ست مجموعات تناسب ملء الأفلاك np.

من الملاحظ أن الفصل بين العمادن واللامعادن ليس دقيقا.

تُكَوِّنُ العـنـاصـر ذات الأفلاك الممتلئة تماما (np^6) مجموعة الغازات النادرة (أو الخاملة).

من مزايا الجدول الدوري أنه يعطي صورة عامة حول تغيرات الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر، من ذلك مثلا :

- **تميل عناصر عائلة معينة إلى الزيادة في الحجم من الأعلى إلى الأسفل.**
- **يتناقص الحجم الذري للعناصر من اليسار إلى اليمين في نفس الدور.**
- **تتزايد الصفة المعدنية في الدور من اليمين إلى اليسار.**
- **تتزايد الصفة المعدنية في نفس المجموعة بازدياد العدد الذري.**

2-4 ـ بعض الخواص الدورية الهامة للعناصر

هنالك بعض الخاصيات الدورية التي تساعد معرفتها على فهم السلوك الكيميائي للعناصر وتوضح فوائد الترتيب الدوري.

2-4-1 ـ نصف القطر الذري

أدت مفاهيم الميكانيك الموجي إلى الاستعاضة عن فكرة نصف قطر الذرة بمفهوم كثافة احتمال وجود الالكترون في السحاب الالكتروني. وتبعا لذلك فقد أصبح تعريف نصف قطر الذرة المنعزلة غير واضح. لذلك فإن أنصاف الأقطار لا تقاس للذرات وهي منعزلة بل على أساس أنها قسم من جزيء. لهذا السبب يصعب وضع مجموعة واحدة من القيم تدعى أنصاف الأقطار الذرية المطلقة ومن الضروري أن تحدد الظروف التي توجد فيها الذرة.

يعرّف نصف قطر ذرة ما بأنه نصف المسافة بين ذرتين متماثلتين في رابطة كيميائية. فمثلا تستنتج أنصاف أقطار الذرات التالية H، F، Cl، Br، I من أطوال الروابط في الجزيئات H_2، F_2، Cl_2، Br_2 و I_2 على التوالي :

الجزيء	طول الرابطة (Å)	نصف القطر الذري (Å)
H_2	0,74	0,37
F_2	1,42	0,71
Cl_2	2,0	1,0
Br_2	2,30	1,15
I_2	2,66	1,33

أما العناصر التي تشكل جزيئات متعددة الروابط مثل الأوكسيجين والنيتروجين، ($O=O$ و $N\equiv N$) فيمكن استنتاج أنصاف أقطارها من أطوال الروابط في مركبات محتوية على ذرات أنصاف أقطارها معروفة.

تجدر الاشارة إلى أن قيمة نصف قطر عنصر ما تتغير نسبيا حسب طبيعة المركب المحتوي على هذا العنصر. من ذلك مثلا أن النتائج التجريبية بينت أن نصف قطر ذرة الهيدروجين في معظم مركباته التساهمية أقرب إلى 0,28 (Å) من 0,37 (Å) ونظرا لهذه التغيرات يتحتم اعتبار وسطي قيم أنصاف أقطار العناصر عوضا عن قيمها المستنتجة من مركب واحد ونورد في الجدول التالي (2-1) قيم انصاف الأقطار التساهمية لبعض العناصر.

Be 0,89	B 0,80	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64	H 0,29
	Al 1,26	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99	
Zn 1,31	Ga 1,26	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,14	
Cd 1,48	In 1,44	Sn 1,41	Sb 1,41	Te 1,37	I 1,33	
Hg 1,48	Tl 1,47	Pb 1,46	Bi 1,51			

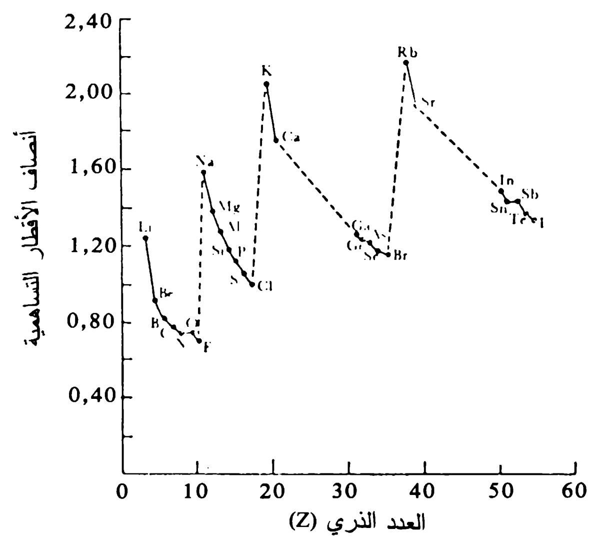
الجدول (1-2)

قيم أنصاف الأقطار التساهمية لبعض العناصر، (Å)

ويمكن استنتاج أنصاف أقطار العناصر ثنائية أو ثلاثية الروابط من مركباتها، ففي الكربون يمكن معرفة ذلك من الجزيء $CH_2 = CH_2$ أو من الجزيء $CH \equiv CH$ وفي النيتروجين من الجزيء $N \equiv N$. تبلغ أنصاف أقطار الكربون والنيتروجين في هذه المركبات القيم التالية :

الجزيء	طول الرابطة (Å)	نصف القطر (Å)
$>C = C<$	1,33	0,66
$-C \equiv C-$	1,20	0,60
$N \equiv N$	1,10	0,55

ويبين الشكل (1-4) تغير نصف القطر كتابع للعدد الذري.



الشكل (1-4) تغير أنصاف الأقطار حسب تغيّر الأعداد الذرية

يلاحظ من هذا الشكل أن نصف القطر يتناقص في الدور الواحد من يسار إلى يمين الجدول الدوري بينما ترتفع قيمته في نفس المجموعة بارتفاع العدد الذري أي من أعلاها إلى أسفلها.

يمكن تفسير تقلص نصف القطر في الدور الواحد بازدياد شحنة النواة كما يمكن تفسير تزايده في المجموعة الواحدة بوجود طبقة الكترونية جديدة أبعد عن تأثير النواة.

2-4-2 ـ كمون التأين

يعرف كمون التأين بالقيمة الدنيا للطاقة اللازمة لانتزاع الكترون واحد بصورة تامة من ذرة عنصر ما حسب المعادلة :

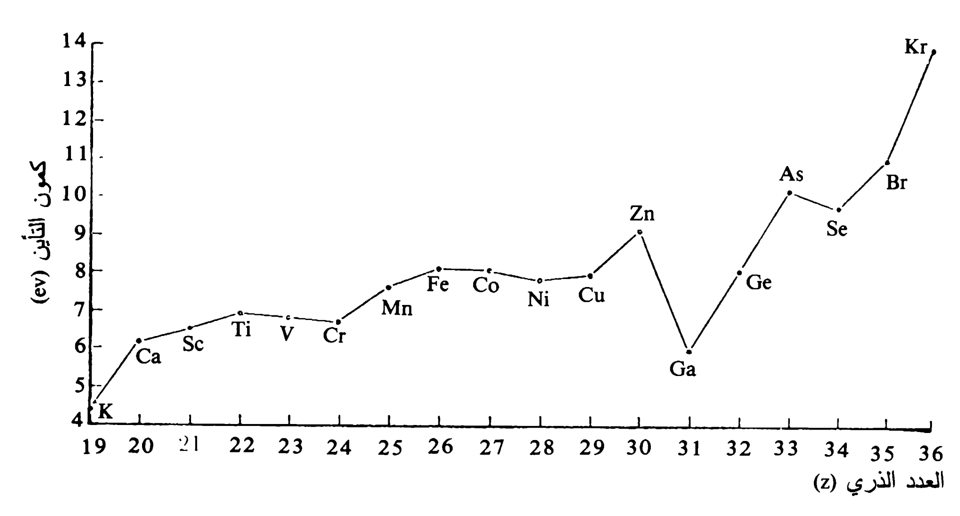
$$M \rightarrow M^{+} + e^{-}$$

(من المفروض أن يكون M و M^{+} في حالة غازية)

يطلق على قيمة الطاقة اللازمة لفصل الالكترون الأضعف ارتباطا بذرة ما « كمون التأين الأول » ويشار إلى قيمة الطاقة اللازمة لانتزاع الكترون ثان من الأيون الحاصل M^{+} بـ « كمون التأين الثاني »... الخ.

$$M^{+} \longrightarrow M^{++} + e^{-}$$

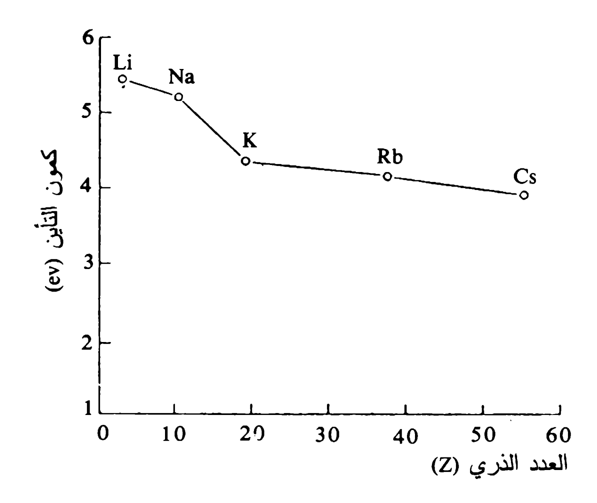
يرتفع كمون التأين بانتظام في الدور الواحد من الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين حيث تكون له أكبر قيمة في الغاز الخامل الذي يأتي في نهاية الدور كما هو مبين بالشكل (1-5).



الشكل (1-5)

تغيرات كمون التأين الأول لعناصر الدور الرابع

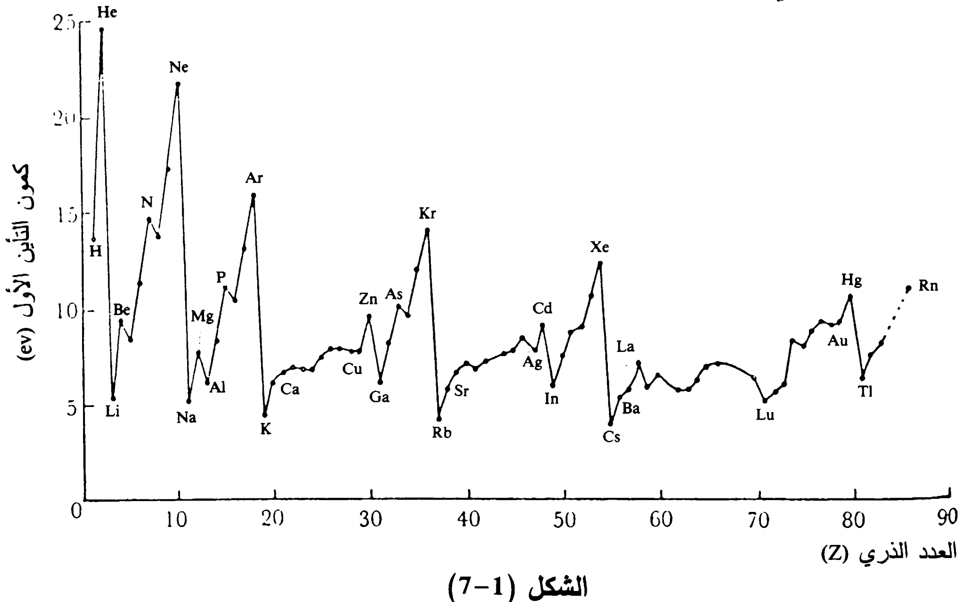
وينخفض كمون التأين تدريجيا في المجموعة الواحدة من الجدول الدوري من الأعلى إلى الأسفل كما يبين ذلك الشكل (6-1) بالنسبة لمجموعة المعادن القلوية.



الشكل (6-1)

تغيرات كمون التأين الأول لعناصر المجموعة القلوية

كذلك يتناقص كمون التأين بسرعة كلما انتقلنا من غاز خامل ما إلى العنصر الذي يليه في الجدول الدوري. ويبين الشكل (7-1) كمون التأين الأول بالنسبة لبعض عناصر الجدول الدوري.



الشكل (7-1)

تغيرات كمون التأين الأول للعناصر حسب العدد الذري

3-4-2 ـ الألفة الالكترونية :

تعَّرف الألفة الالكترونية الأولى بالطاقة اللازمة لـ أو الناتجة عن إضافة إلكترون إلى ذرة في حالة غازية حسب المعادلة

$$M_{(g)} + e^{-} \longrightarrow M^{-}_{(g)}$$

أما الألفة الالكترونية الثانية، فهي تتمثل في الطاقة التابعة للعملية :

$$M^{-}_{(g)} + e^{-} \longrightarrow M^{2-}_{(g)}$$

يحتوي الجدول (1-3) على قيم الألفة الالكترونية الأولى لمعظم عناصر الجدول الدوري وذلك حسب **زولوج** (Zollweg).

H																	He
-74.5																	+21.2
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
-59.8	-36.7											-17.3	-122.3	+20.1	-141.3	-337.4	+28.9
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
-52.2	+21.2											-19.3	-131	-68.5	-196.8	-349.2	+35.7
K	Ca	Se	Ti	V	Gr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-45.4	+186	+70.5	+1.93	-60.8	-93.5	+93.5	-44.5	-102	-156	-173	-8.7	-35.3	-139	-103	-203	-324.1	+40.5
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
-37.6	+145	+38.6	-43.5	-109	-114	-95.5	-145	-162	-98.5	-193	+26.1	-19.3	-99.5	-90.5	-189	-295.2	+43.5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
-36.7	+46.4	-53.1	+60.8	-14.4	-119	-36.7	-139	-190	-247	-270	+18.6	-30.4	-99.5	-91.5	-127	-270	

الجدول (1-3)
قيم الألفة الالكترونية الأولى لمعظم العناصر حسب زولوج
(كيلوجول/مول)

نلاحظ من هذا الجدول أن الألفة الالكترونية للغازات الخاملة موجبة، على عكس عناصر مجموعة الهالوجينات. يفسر هذا الفرق بالاستقرار المعروف لذرات الغازات الخاملة المتميزة ببنية الكترونية خارجية مشبعة والتي لا تقبل إضافة إلكترون آخر إلا بامتصاص للطاقة، ومن ناحية أخرى، فإن بنية عناصر مجموعة الهالوجينات تزداد استقرارا بتثبيت إلكترون ثامن تشبع به طبقتها الخارجية.

4-4-2 ـ الكهرسلبية

عندما تتكون رابطة بين ذرتين مختلفتين A و B تنزاح الكترونات الربط إلى الذرة التي تتميز بميل أكبر لجذب الالكترونات نحوها. لذا يعين لكل ذرة عدد يوضح درجة جذبها لالكترونات الربط في الجزيء. يدعى هذا العدد بالكهرسلبية. يُعتبر بولينغ (Pauling) أول من اقترح طريقة لتقييم كهرسلبية العناصر. ووفقا لتفسيره غالبا ماتكون طاقة الرابطة B—A (أي $\triangle H_{AB}$) أعلى من وسطي طاقتي الرابطتين A — A و B — B. والفرق بينهما $\triangle$ سببه الطنين الموجود بين البنية الأيونية $(B^{-} A^{+})$ والبنية التساهمية (B — A) :

$$\triangle = \triangle H_{AB} - \frac{(\triangle H_{AA} + \triangle H_{BB})}{2}$$

وقد اقترح بولينغ على هذا الأساس المعادلة التالية :

$$\frac{\triangle}{96} = (X_A - X_B)^2$$

حيث تمثل X_A كهرسلبية A و X_B كهرسلبية B، على أن تحسب Δ بوحدة الكيلوجول/مول. وبما أن الكهرسلبية مفهوم نسبي فقد اقترح بولينغ أن تكون لكهرسلبية الهيدروجين X_H القيمة 2,1 وحَسَبَ كهرسلبيات بقية العناصر على هذا الأساس. ويبين الجدول (1-4) سلم بولينغ للكهرسلبية.

Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5					H = 2.1						2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac														
0.7	0.9	1.1														

تتراوح قيم كهرسلبية اللانثانات بين 1 و 1,2

وتتراوح قيم كهرسلبية الاكتينات بين 1,3 و 1,4

الجدول (1-4)

قيم كهرسلبية العناصر حسب سلّم بولينغ

وتجدر الاشارة إلى أن هنالك عدة محاولات لتقييم كهرسلبية العناصر، نخص بالذكر منها سلم ميليكان (Millikan) الذي يعرّف كهرسلبية العنصر كوسطي لمجموع كمون تأينه I_A وألفته الالكترونية E_A.

$$X_A = \frac{E_A + I_A}{2}$$

من الملاحظ أن قيم الكهرسلبية حسب تعريف ميليكان تعتمد على الخواص الذاتية للعنصر على عكس تعريف بولينغ الذي يأخذ بعين الاعتبار نوعية العنصرين المرتبطين.

3 ـ الروابط الكيميائية

إن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات ترتكز على نوعية الروابط الموجودة بها زيادة على نوعية العناصر المكونة لها.

وقد حاول الكثير من العلماء إعطاء تفاسير متعددة لنوعية وقوة الروابط الموجودة في المركبات الكيميائية ولخواص تلك المركبات.

بدأ وضع النظريات الأساسية حول الرابطة في مطلع القرن التاسع عشر. واستنادا إلى النظرية الالكتروليتية، اعتبر **ديفي** (Davy) في سنة 1812 أن كل مركب كيميائي ناتج عن جاذبية كهربائية بين العناصر المكونة له، لكن هذه النظرية لم تتمكن من تفسير وجود روابط في المركبات مثل H_2، O_2، N_2... الخ وخاصة في المركبات العضوية مثل C_2H_5OH.

ظهرت بعد ذلك نظرية الثمانية التي تعتبر أن كل عنصر يحاول، عند ارتباطه بعنصر آخر، أن يكون له في طبقته الخارجية نفس التوزيع الالكتروني للغاز الخامل الذي يأتي بعده أو قبله في الجدول الدوري.

وقد أرسى **كوسل** (Kossel) ومانيوس (Manius) سنة 1916 من جهة في ما يخص الرابطة الأيونية،**ولويس** (Lewis) **ولانقمير** (Langmiur) سنة 1917 من جهة أخرى في ما يخص الرابطة التساهمية، القواعد الأساسية التي ترتكز عليها الرابطة الكيميائية.

يمكن تقسيم الروابط الكيميائية إلى قسمين :

1 ـ الروابط ذات الطاقة الكبيرة والتي بدورها تنقسم إلى ثلاثة أنواع :

- الرابطة الأيونية مثل التي توجد في المركبات البلورية (NaCl ، CsF).
- الرابطة التساهمية الموجودة في جل المركبات العضوية وكثير من المركبات اللاعضوية.

ـ الرابطة المعدنية الموجودة في المعادن والتي يتولد عنها التناسق الحاصل في هذا النوع من العناصر.

2 ـ الروابط ذات الطاقة الضعيفة والتي هي نوعان :
- الرابطة الهيدروجينية أو الناتجة عن وجود جسور هيدروجين.
- رابطة **فاندر فالس** (Van der Waals)

إن هذا التقسيم لأهم أنواع الروابط الكيميائية هو عبارة عن نظرة عامة وهناك، في الحقيقة، بعض التداخل بين مختلف أنواع الروابط كما يمكن تواجد عدة أنواع من الروابط في نفس المركب مما يقتضي بعض التعقيد على موضوع الرابطة الكيميائية.

3-1 ـ الرابطة الأيونية

بعد انتشار نظرية بور الخاصة بالذرة، حاول كوسل سنة 1916 أن يجد صلة بين « ترابط العناصر » والتوزيع الالكتروني الخارجي لتلك العناصر.

اقترح كوسل أن الرابطة الأيونية بين عنصرين يمكن تفسيرها كما يلي :

ينتقل الكترون واحد أو أكثر من الطبقة الخارجية لعنصر معين إلى الطبقة الخارجية لعنصر آخر وبذلك نحصل على أيون موجب للعنصر الأول وعلى أيون سالب للعنصر الثاني، وتصبح لكل من الأيونين طبقة إلكترونية خارجية مشبعة وينشأ حينئذ تجاذب كهربائي بين الأيون الموجب والأيون السالب.

لنأخذ ملح كلوريد البوتاسيوم لتوضيح هذا النوع من الرابطة.

إن لعنصر البوتاسيوم ($Z = 19$) تسعة عشر الكترونا من بينها واحد فقط في الطبقة الخارجية. تحتوي عنصر الكلور من جهة أخرى، على سبعة الكترونات في طبقته الخارجية. وعند حدوث تفاعل كيميائي بين البوتاسيوم والكلور ينتقل الالكترون الخارجي للبوتاسيوم إلى الطبقة الخارجية لذرة الكلور وتكون النتيجة أن نحصل على أيون موجب K^+ وأيون سالب Cl^-، وكلاهما يماثل في توزيعه الالكتروني عنصر الأرغون (Ar) :

$$:\dot{K}: \; + \; \times Cl \times \longrightarrow \; :K:^+ \; + \; Cl^-$$

ونتيجة للجذب الكهربائي بين أيونات K^+ وأيونات Cl^- تترابط أعداد هائلة من هذه الأيونات مشكّلة بلورة، ونسمي الترابط الكهربائي الراكد بين أيون وآخر معاكس له في الشحنة، في هذه البلورة، رابطة أيونية.

3-2 ـ الرابطة التساهمية

تحدثنا في الفقرة السابقة عن الرابطة الأيونية وعن استقرارها الناتج عن التجاذب بين الأيونات السالبة والأيونات الموجبة، إلا أنه يوجد عدد كبير من المركبات المستقرة والغير أيونية مثل H_2 و CH_4 وغيرها.

تفسر نوعية الرابطة الموجودة في هذه المركبات وأمثالها بالاعتماد على افتراض « لويس ولنغمير ». فعندما ترتبط ذرتا هيدروجين مع بعضهما تنتج رابطة مكونة من زوج من الالكترونات ساهمت فيه كل ذرة بإلكترون واحد، وهذا الزوج من الالكترونات لا تختص به ذرة دون أخرى بل يعود إلى الجزيء ككل. ويسمى هذا النوع من الروابط الرابطة التساهمية.

لنأخذ للتوضيح مثال تكوين جزيء الكلور Cl_2 :

$$\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{{}^{\times}_{\times}Cl^{\times}}} \quad + \quad \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{{}^{\times}Cl^{\times}_{\times}}} \longrightarrow \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{{}^{\times}_{\times}Cl}}\,\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{{}^{\times}_{\times}Cl^{\times}_{\times}}}$$

تحتوي ذرة الكلور على سبعة الكترونات في طبقتها الخارجية. وبعد تكوين جزيء الكلور (Cl_2) كما هو مبين أعلاه نلاحظ أن كل ذرة كلور أصبح لها ثمانية إلكترونات في طبقتها الخارجية وهذا ما يسمى بـ « قاعدة الثمانية ». لكن هذه القاعدة غير قابلة للتعميم على جميع الحالات؛ فالهيدروجين يكون له في جزيء H_2 إلكترونان فقط في طبقته الأخيرة، والبور له ستة إلكترونات في طبقته الأخيرة في BF_3، والفوسفور له ثمانية الكترونات في PCl_3 وعشرة في PCl_5. وعلى هذا الأساس فإن المبدأ في تشكيل الرابطة التساهمية هو تزويج الالكترونات المفردة الموجودة في الطبقة الخارجية (أو التي تحتها) بغض النظر عن العدد. ويمكن أيضا ملاحظة ما يلي :

1 ـ يمكن لعنصرين تكوين أكثر من رابطة تساهمية بينهما وذلك باستعمال أكثر من زوج من الالكترونات، ففي حالة استعمال زوجين نحصل على رابطة ثنائية، وفي حالة ثلاثة أزواج تكون الرابطة ثلاثية. مثال ذلك

$CH_2 = CH_2$ في C_2H_4 و $N \equiv N$ في N_2

2 ـ في حالة تكوين رابطة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في الكهرسلبية (هيدروجين وكلور مثلا)، يميل الزوج الالكتروني الرابط نحو الذرة التي لها الأكبر كهرسلبية وينتج عن ذلك تكوين مركبات قطبية، كما هو الحال في HCl و H_2O حيث يمكن تقييم النسبة المئوية للصفة الأيونية بالكسر $\dfrac{\mu_1 \times 100}{\mu_2}$ حيث يمثل μ_1 العزم القطبي التجريبي للرابطة و μ_2 العزم النظري للرابطة إذا ما اعتبرت أيونية بحتة.

3-3 ـ الرابطة التسانديّـة

لقد اعتبرنا حتى الآن أن كلاّ من العنصرين المكونين للرابطة التساهمية قد شارك في هذا التكوين بإلكترون من عنده، لكن الذي يحدث في بعض الأحيان أن إحدى الذرتين تساهم لوحدها بإلكترونين لتكوين الرابطة التي هي مشابهة تماما للرابطة التساهمية العادية. تدعى هذه الرابطة «الرابطة التساندية» ومثال ذلك :

```
H           F
  \        /
H — N  →  B — F
  /        \
H           F
```

تجدر الملاحظة إلى أن تكوين الرابطة التساندية يستوجب أن تكون إحدى الذرات مانحة لزوج إلكتروني والأخرى آخذة لهذا الزوج. فمثلا يمكن كتابة المركب HNO_3 على النحو التالي :

```
               3
              //O
H — O — N
    1    2    \
              4 ↘O
```

ان الرابطتين 1 و 2 من الروابط التساهمية الأحادية العادية والرابطة 3 تساهمية ثنائية أما الرابطة رقم 4 فهي تساندية ويُرمز إليها بسهم (عوضا عن الخط —) متجها من العنصر المانح (هنا النيتروجين N) إلى الذرة الآخذة التي هي الأوكسيجين في هذا المركب.

4-3 ـ الرابطة المعدنية

تتميز المعادن عن غيرها من العناصر الكيميائية بعدة خواص مثل نقل الحرارة وتوصيل الكهرباء... الخ. تفسر هذه الخواص بوجود إلكترونات حرة التنقل بين ذرات المعدن بحيث يمكن اعتبارها غير منتمية إلى ذرة معينة بل هي تلعب دور عامل التحام بين ذرات المعدن وتكوِّن رابطة تدعى «الرابطة المعدنية».

ومن الملاحظ أن الرابطة المعدنية التي توجد في المعدن في حالته الصلبة لها نفس الفاعلية في جميع الاتجاهات.

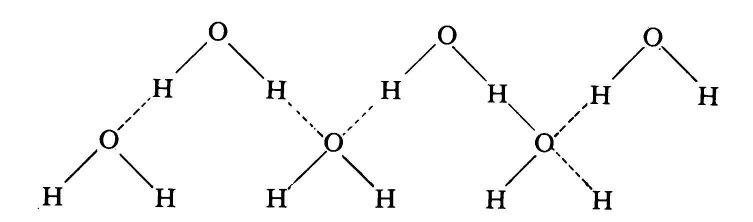
5-3 ـ الروابط ما بين الجزيئات

أ ـ الرابطة الهيدروجينية

عندما يتحد الهيدروجين مع عنصر لا معدني شديد الكهرسلبية كالفلور والكلور والأوكسيجين والنيتروجين تنتج رابطة تساهمية متميزة بقطبية عالية يميل فيها الزوج الالكتروني إلى العنصر الكهرسلبي، ممّا يجعل ذرة الهيدروجين أقرب إلى أن تكون بروتونا

قادرا على جذب الطرف السالب لأحد الجزيئات المجاورة له، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين ما يسمى «بالرابطة الهيدروجينية».

لو أخذنا على سبيل المثال الماء في الحالة السائلة، نجد أن لهذا المركب خاصيات فيزيائية، لا تتماشى مع صيغته الكيميائية البسيطة، من ذلك مثلا نقطة غليانه العالية التي لا يمكن تفسيرها إلا باعتبار وجود الروابط الهيدروجينية كما هو مبيَّن في الشكل التالي :



تعتبر طاقة الرابطة الهيدروجينية صغيرة فهي تتراوح بين 5 و 40 كيلو جول/مول تقريبا بالمقارنة مع قيم طاقة الروابط الأيونية والتساهمية (من 150 إلى 600 كيلو جول/مول).

ب ـ رابطة (أو قوى) فان درفالس (Van der Waals)

بالاضافة إلى الروابط الهيدروجينية، هنالك نوع آخر من الروابط الضعيفة الطاقة، التي تؤثر هي أيضا في صفات المادة، وتعرف بروابط فان درفالس.

تنتج روابط فان درفالس عن الأفعال المتبادلة التالية :

ـ تآثر ثنائي قطب وآخر (Dipole-Dipole interaction).

ـ التآثر المحرَّض لثنائيات الأقطاب (Induced dipole interaction).

ـ تآثر ثنائي قطب محرَّض وثنائي قطب لحظي
(Instantaneous dipole — induced dipole interaction)

إن قوى فان درفالس ضعيفة جدا بالمقارنة مع الروابط الأخرى وهي بحدود 5 كيلو جول/مول أو أقل.

تمـاريـــن ومسـائــــل

1-1 أعد حساب ثابت رايدبرغ ثم احسب طول موجة الاشعاع الصادر عن ذرة الهيدروجين عندما يتحول الالكترون من الطبقة الرئيسية ذات العدد الكمي 4 إلى كل من الطبقات الرئيسية الأولى، الثانية والثالثة.

$c = 3x10^8$ m/s $e = 1,602x10^{-19}$ C. $m = 9,108x10^{-28}$g $h = 6,62x10^{-34}$J.s.

2-1 أ) احسب الطاقة اللازمة، بوحدتي جول والالكترون فولط، لتهييج إلكترون الهيدروجين بتحويله من الحالة الأساسية (n = 1) إلى الحالات n = 2، n = 3، n = 4 و n = 5. ($ev = 1,6x10^{-19}$J).

ب) ما هي الطاقة اللازمة لنزع الاكترون بصورة كاملة من ذرة الهيدروجين غير المهيجة (طاقة التأين)؟

ج) ما هو الطول الأدنى للموجة اللازمة لهذا التأين؟

د) ارسم بيانا يمثل طاقة التهييج كتابع لقيمة n. ماذا تلاحظ؟

3-1 أ) بين أن نصف قطر المدار n حسب نظرية بور، لاكترون ذرة الهيدروجين يوافق المعادلة

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} n^2$$

ب) استنتج قيم انصاف أقطار المدارات n = 2، n = 3 و n = 4.

ج) ارسم أشكال تلك المدارات وحدد عدد الانتقالات الممكنة للاكترونات ثم احسب قيم نبذبات تلك الانتقالات.

4-1 اكتب التركيب الالكتروني للعناصر التالية : Be، N، Ne، P، Ca، Fe، Br و Cd.

5-1 اكتب مجموعة الأعداد الكمية لكل الكترون من ذرة الكبريت.

6-1 رتب المدارات التالية بدأ من أخفضها طاقة وانتهاء بأعلاها :
2s ، 5d ، 4s ، 4f ، 3d ، 2p ، 5p.

7-1 اكتب التركيب الالكتروني لكل من الأيونات التالية واحسب اللاكترونات العازبة فيها : V^{3+} ، Cu^{2+} ، Ti^{3+} ، Mn^{2+} ، Fe^{2+} و Cr^{3+}.

8-1 لذرة النحاس الكترون مفرد واحد في الحالة الأساسية كما أن للكروم ستة الكترونات عازبة في حالته الأساسية. اكتب التوزيع الاكتروني لكل من هذين العنصرين. قارن هذا التوزيع بالتركيب الذي يعتمد القواعد العامة لملء الأفلاك.

9-1 فسر لماذا كمون تأين الألومينيوم (5,99 e.v) أقل من كمون تأين المغنيسيوم (7,65 e.v) وفسر كذلك تقارب كموني تأين الكبريت (10,36 e.v) والفوسفور (10,49 e.v).

10-1 حدد، في الأزواج التالية، العنصر الذي له أكبر كمون تأين ولماذا؟
(N،C)؛ (O،N)؛ (Al،Mg)؛ (F،S)؛ (O،Na)؛ (Ti،Sc)؛ (Cd،Zn).

11-1 اذكر، في كل زوج من الأزواج التالية، العنصر أو الأيون الذي له أكبر نصف قطر ذري : (Li،H)؛ (In،Cd)؛ (S،P)؛ (Ba،Ca)؛ (Be،Na)؛ (Zn^{2+}،Cu^{2+})؛ (Be^{++}،Li^{+})؛ (F^{-}،O^{2-})؛ (F^{-}،Na^{+}). علل جوابك.

12-1 أ) احسب طول الرابطة Cl—M في الجزيئات التالية بالاعتماد على أنصاف الأقطار التساهمية وقارن النتائج التجريبية المذكورة بين قوسين :
CCl_4 (1,77 Å)؛ $SiCl_4$ (2,01 Å)؛ $GeCl_4$ (2,10 Å)؛ $SnCl_4$ (2,30 Å).
ب) أعد التمرين السابق بالنسبة للمركبات الصلبة التالية : LiCl، NaCl، KCl، RbCl باعتبار نصف القطر التساهمي للمعدن M مساويا لنصف طول الرابطة M—M :
Li (1,57 Å)، Na (1,85 Å)، K (2,32 Å)، Rb (2,46 Å)
قارن النتائج بالقيم التجريبية الواردة بين قوسين
LiCl (2,57 Å)، NaCl (2,81 Å)، KCl (3,14 Å)، RbCl (3,29 Å)

13-1 احسب قيم كهرسلبية العناصر : F، Cl، Br و I
أ) حسب سلم بولينغ بالاعتماد على القيم التالية لطاقة الرابطة (كيلو حريرة/مول) في المركبات :

HI	HB	HCl	HF	I_2	Br_2	Cl_2	F_2	H_2
71,4	87,4	103,1	135	36,1	46,1	58	37,5	104,2

ب) حسب سلم ميلكان بالاعتماد على قيم كمونات التأين والألفة الالكترونية :

I	Br	Cl	F	H	العنصر
12,61	13,72	15,09	20,98	13,6	كمون التأين (e.v)
3,55	3,69	3,82	3,65	0,747	الألفة الالكترونية (e.v)

ج) استنتج العلاقة الموجودة بين سلم بولينغ وسلم مليكان للكهرسلبية.

14-1 رتب الروابط التالية حسب صفتها الأيونية المتوقعة :
B — O؛ C — O؛ Cl — O؛ F — O؛ H — O؛ I — O؛ N — O؛ P — O؛ Se — O و Si — O.

1-15 احسب النسبة المئوية للصفة الأيونية بالنسبة للروابط التالية : HCl، HBr و HI اعتمادا على المعطيات الآتية :

المركب	:	HCl	HBr	HI
العزم القطبي التجريبي (μ)	:	1,03	0,78	0,38
طول الرابطة (Å)	:	1,27	1,41	1,87

1-16 اكتب البنية الالكترونية للجزيئات والأيونات التالية حسب لويس : $NH_2—OH$، N_2H_2، N_2، CO_2، ClO^-، ClO_2^-، ClO_3^-، ClO_4^-، $H_2PO_2^-$، PO_4^{3-} و $POCl_3$

1-17 علل لماذا تكون نقطة غليان الأرغون أعلى من نقطة غليان النيون وكذلك الأمر بالنسبة لـ HF (19,4°) و HCl (‎−85°).

1-18 اذكر الفوارق بين الرابطة المعدنية من ناحية وكل من الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية من ناحية أخرى.

1-19 فسر لماذا تكون الرابطة المعدنية غير موجهة.

1-20 اكتب البنية الالكترونية لحمض الكبريت (VI) حسب لويس. هل هنالك روابط تساندية في هذا المركب ؟

الفصل الثاني

الهيدروجين

2-1 ـ مقدمة

إن الهيدروجين أبسط العناصر الكيميائية المعروفة. تتكون ذرته من بروتون يتحرك حوله إلكترون واحد. نظرا لهذا التركيب الالكتروني، يمكن للهيدروجين أن يتخلى عن إلكترونه ليصبح بروتونا (H^+) أو يشارك بإلكترونه عنصرا آخر ليكون رابطة تساهمية، أو يأخذ إلكترونا بصورة كاملة ليكون أيونا سالبا (H^-) له تركيب إلكتروني مماثل لذرة الهيليوم، إلا أن هذه الامكانية الأخيرة لا تحصل إلا مع المعادن القلوية والقلوية الترابية التي تتميز بكهرإيجابية عالية.

اعتمادا على السلوك الكيميائي للهيدروجين، لا يمكن نسبة هذا العنصر إلى أية مجموعة من الجدول الدوري، إلا أن يُظهر تشابها ملحوظا مع :

- الهالوجينات، حيث يميل إلى أخذ إلكترون لتكوين الأيون H^-.
- المعادن القلوية، وذلك لامكانية تخليه عن إلكترونه الوحيد ليعطي الأيون H^+.
- عناصر مجموعة الكربون التي تتميز بطبقة إلكترونية خارجية نصف مشبعة والقادرة على تكوين روابط تساهمية متفاوتة القطبية.

يُعتبر الهيدروجين أوفر عنصر موجود في الكون ويعتقد أن المكون الأساسي لجو الكواكب بما فيها الشمس، إذ هو المنبع الرئيسي للطاقة الاشعاعية الناتجة عن الاندماج النووي للهيدروجين لتكوين الهيليوم :

$$4\ {}^1_1H \longrightarrow {}^4_2He + 2\ {}^0_1\beta + \text{طاقة هائلة}$$

يوجد الهيدروجين في الطبيعة على شكل مركبات أهمها الماء والمواد العضوية والمادة الحية بمختلف أنواعها.

تُعرف لليهدروجين ثلاثة نظائر :

${}^1_1H$ أو الهيدروجين الخفيف و ${}^2_1H$ ويسمى الديتيريوم و ${}^3_1H$ ويدعى التريتيوم.

يبين الجدول (2-1) الأوزان الذرية والوفرة في الطبيعة لنظائر الهيدروجين.

النظيـــر	الوزن الذري	الوفرة في الطبيعة، %
الهيدروجين الخفيف $^{1}_{1}H$	1,008	99,98
الديتيريـوم $^{2}_{1}D$	2,015	0,02
التريتيـوم $^{3}_{1}T$	3,017	10^{-17}

الجدول (2-1)
نظائر الهيدروجين

يتميز التريتيوم عن بقية نظائر الهيدروجين بأنه مشع وله عمر نصف يساوي 12,4 سنة حيث يتحلل حسب المعادلة النووية التالية :

$$^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}\beta$$

ينتج التريتيوم في الأجواء العليا بواسطة التفاعل النووي بين النيتروجين والأشعة الكونية :

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{12}_{6}C$$

ويمكن تحضيره كذلك بتشعيع (irradiation) الليثيوم بالنيترونات البطيئة حسب التفاعل التالي :

$$^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He$$

يفصل التريتيوم من مزيج التفاعل على شكل T_2O بعملية أكسدة.

يحضّر الديتيريوم على شكل D_2O (الماء الثقيل) بطريقة التقطير التجزيئي أو بالتحليل الكهربائي للماء الطبيعي.

ويمكن تحضير بعض المركبات الكيميائية المحتوية على الديتيريوم أو التريتيوم باستعمال D_2O أو T_2O عوضا عن H_2O. من ذلك مثلا :

$$P_2O_5 + 3\,D_2O \longrightarrow 2\,D_3PO_4$$

$$SO_3 + D_2O \longrightarrow D_2SO_4$$

$$Mg_3N_2 + 3\,T_2O \longrightarrow 2\,NT_3 + 3\,MgO$$

ونظرا لتطابق السلوك الكيميائي لنظائر عنصر الهيدروجين، يمكن استبدال H بنظيره D أو T وهذه الطريقة مستعملة كثيرا في دراسة ميكانيكية التفاعلات وفي المطيافية المغناطيسية النووية.

يوجد الهيدروجين ونظائره على شكل جزيئات لها الصيغ التالية :
H_2، D_2، T_2، HD، HT و DT.

2-2 ـ الخواص الفيزيائية للهيدروجين

الهيدروجين غاز عديم اللون والرائحة والطعم وهو ليس ساما ولكن لا تستمر فيه الحياة. إن غاز الهيدروجين ضعيف الانحلالية في الماء (2 % حجما) لكن يتصف بانحلالية مرتفعة نسبيا في عدة معادن وله قدرة كبيرة على توصيل الحرارة.

يتميز غاز الهيدروجين، نظرا لخفة وزنه، بسرعة انتشار عالية وبإمكانية اختراق المسام الدقيقة.

يبين الجدول (2-2) أهم الخواص الفيزيائية للهيدروجين.

الخاصية	القيمة	الخاصية	القيمة
نقطة الانصهار، °م	259-	نصف القطر الذري، Å	0,37 انطلاقا من الجزيء H_2 0,28 انطلاقا من الهالوجينات HX 0,32 انطلاقا من المركبات العضوية مثل CH_4
نقطة الغليان، °م	253-		
حرارة الانصهار، كيلو جول/مول	0,1	نصف القطر الأيوني H^+، Å	10^{-5}
		نصف القطر الأيوني H^-، Å	1,12 إلى 1,50 (حسب الأيون المرافق له)
حرارة الغليان، كيلو جول/مول	0,9	كمون التأين	13,595 ev أو 1309 كيلو جول/مول
حرارة التسامي، كيلو جول/مول	1,04	الالفة الالكترونية	68,99- كيلو جول/مول
الكهرسلبية	2,1	حرارة تفكك الجزيء H_2 حرارة تفكك الجزيء D_2	435,9 كيلو جول/مول 443,3 كيلو جول/مول

الجدول (2-2)
الخواص الفيزيائية للهيدروجين

إن صغر شحنة نواة الهيدروجين (بروتون واحد) يجعلها غير قادرة على شد السحابة الالكترونية المنتشرة حولها بقوة عند تكوين رابطة تساهمية (كما هو الحال في CH_4 أو في HCl) أو رابطة أيونية كما هو الحال في LiH أو في NaH... الخ.

لتعليل تأثير شحنة النواة على انتشار السحابة الالكترونية حولها من المفيد مقارنة نصف قطر ذرة الهيليوم (0,93 Å) مع قيمة نصف قطر الأيون H^- في الحالة الحرة (2,08 Å). إن لذرة الهيليوم وللايون H^- نفس التركيب الالكتروني ($1s^2$) إلا أن نواة ذرة الهيليوم تحتوي على بروتونين خلافا لنواة الأيون H^- التي لا تحتوي إلا على بروتون واحد، فينتج عن هذا أن نواة الهيليوم تجذب إليها الالكترونات بقوة أكبر مما تفعله نواة الأيون H^- ونتيجة لهذه الجاذبية يكون نصف قطر ذرة الهيليوم أصغر من نصف قطر الأيون H^-.

تجدر الاشارة إلى الانخفاض الكبير لحجم الهيدروجين عندما يتخلى هذا العنصر عن إلكترونه الوحيد ليصبح بروتونا H^+، إذ ننتقل من 0,34 Å إلى 10^{-5} Å.

إن كثافة شحنة البروتون أعلى من كثافة شحنة أية دقيقة (particle) كيميائية أخرى مما يكسب البروتون قدرة عالية على تقطيب (polarising effect) أي جزيء مجاور له. ولهذا السبب لا يتمتع البروتون بالاستقلالية، بل يوجد دائما في حالة اتحاد مع عناصر أخرى. فمثلا عندما ينحل حمض هيدروجيني في الماء، لا يظهر الأيون H^+ وإنما يتكون البروتون المميه (oxonium) H_3O^+ أو بصفة أعم $H^+ . nH_2O$ (hydronium).

يوجد كل من جزيء الهيدروجين والديتيريوم على شكلين هما الأورتو (ortho) والبارا (para) هيدروجين. يتكون جزيء الأورتوهيدروجين من ذرتين نواتاهما متوازيتان في اللف الذاتي، أما بالنسبة للباراهيدروجين فنواتاهما متعاكستان في اللف الذاتي. يحتوي الهيدروجين في الظروف العادية على 25 % من البارا و 75 % من الأورتوهيدروجين، وتزداد نسبة البارا بارتفاع درجة الحرارة.

2-3 ـ تحضير الهيدروجين

يمكن تحضير الهيدروجين بعدة طرق مخبرية وأخرى صناعية.

2-3-1 ـ التحضير في المخبر

أ ـ تُفكك كثير من المعادن الماء في درجات حرارة مختلفة، فيتكون الهيدروجين الجزيئي وهيدروكسيد أو أوكسيد المعدن.
فمثلا يتفاعل الصوديوم والكالسيوم في درجة حرارة عادية :

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$$

$$Ca + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

أما بالنسبة للحديد والزنك فيجب استعمال بخار الماء ودرجة حرارة عالية :

$$3\,Fe + 4\,H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

$$Zn + H_2O_{(g)} \longrightarrow ZnO + H_2$$

ب - يتحرر الهيدروجين بسهولة أكبر عند تفاعل المعادن مع الحموض الممدّدة والتي تحتوي في تركيبها على هيدروجين يمكن إبداله بالمعدن. يتفاعل الصوديوم والكالسيوم والمغنيزيوم بعنف شديد يصل حتى الانفجار لكن تفاعل الزنك مع حمض كلوريد الهيدروجين يُعتبر من أهم الطرق المداولة لتحضير الهيدروجين في المخبر :

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow Zn\,Cl_2 + H_2$$

ج - يتميز الألومينيوم والزنك والقصدير بتفاعلهما مع القواعد القلوية المركزة لتكوين أكاسيد أو هيدروكسيدات مذبذبة تتفاعل بدورها مع القاعدة فتكوِّن أملاحا وينطلق الهيدروجين :

$$Al + Na\,OH + H_2O \longrightarrow Na\,AlO_2 + 3/2\,H_2$$

$$Zn + 2\,Na\,OH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$$

$$Sn + 2\,Na\,OH \longrightarrow Na_2Sn\,O_2 + H_2$$

د - تتفاعل الهيدريدات القلوية أو القلوية الترابية مع الماء لتكوين الهيدروكسيد المقابل للمعدن وتحرير الهيدروجين :

$$Ca\,H_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca\,(OH)_2 + 2\,H_2$$

2-3-2 - التحضير في الصناعة

أ- التحليل الكهربائي

يستعمل الهيدروجين في المجال الصناعي بكميات كبيرة لتحضير غاز الأمونيا (النشادر) وعدة مركبات عضوية الكحول الميثيلي وبعض أنواع الوقود، كما أنه يستعمل لهدرجة فحم الكوك.

يحضر الهيدروجين صناعيا بالتحليل الكهربائي لمحاليل ممدة من هيدروكسيد الصوديوم أو حمض الكبريت VI. تجرى هذه العملية باستخدام تيار كهربائي شدته 500 A (أمبير) تقريبا وفرق كمون يقدر بحوالي 2,5 فولط.

وفي كلتا الحالتين يتحرر الهيدروجين على الكاثود (المهبط) والأوكسيجين على الآنود (المصعد) حسب التفاعلات التالية :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O$$ (على الكاثود)

$$2\,OH^- \longrightarrow 1/2\,O_2 + H_2O + 2\,e^-$$ (على الآنود)

تجدر الاشارة إلى أن الهدف من إضافة القاعدة أو الحمض إلى الماء هو الزيادة في قابلية النقل الكهربائي.

تتطلب هذه الطريقة طاقة كهربائية كبيرة، ولهذا السبب فهي لا تستعمل إلا في الأماكن التي تكون فيها مصادر الطاقة رخيصة الثمن.

ب ـ تفاعل الماء مع الكربون

يتفاعل بخار الماء مع الكربون في درجة حرارة عالية (حوالي 1000° م) فيتكون مزيج من الهيدروجين وأحادي أوكسيد الكربون يدعى غاز الماء (water gas) :

$$H_2O_{(g)} + C \rightleftharpoons H_2 + CO \quad \triangle H = 129,4\ k\ J$$

بما أن هذا التفاعل ماص لكمية كبيرة من الحرارة، فهو يرفق بأكسدة الكربون بأوكسيجين الهواء وهي عملية ناشرة للحرارة :

$$2\,C + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO \quad \triangle H = -224,4\ k\ J$$

للتخلص من غاز أحادي أوكسيد الكربون يضاف للمزيج بخار الماء الذي يؤكسد CO إلى CO_2.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

يتم تسريع هذا التفاعل باستعمال الحديد أو النحاس كوسيط في درجة حرارة 450°م. ويتم التخلص من CO_2 بمزج الغازات بالماء تحت ضغط يتراوح بين 25 و 30 جو ويبقى عادة حوالي 1 % من CO يُزال بواسطة محلول مائي من الأمونيا وكربونات النحاس(I) (Cu_2CO_3) تحت ضغط 200 جو وبذلك نحصل على الهيدروجين النقي.

ج. تحضير الهيدروجين من مصافي البترول أو من الغاز الطبيعي

يستحصل الهيدروجين من عملية التكسير التي تجري على مركبات الهيدروكربون الثقيلة (Hydrocarbons) في مصافي البترول أو على مركبات الغاز الطبيعي.

2-4 ـ الخواص الكيميائية للهيدروجين

بيَّنت التجارب أن ذرات الغازات التي تتألف من جزيئات ثنائية الذرات أكثر فعالية من الجزيئات نفسها وقد يتزايد الفرق في الفعالية بازدياد الحرارة اللازمة لتفكك الجزيء. فذرة الهيدروجين H أشد فعالية من جزيء الهيدروجين (H_2) وكذلك ذرة النيتروجين N أشد فعالية من جزيء النيتروجين (N_2) الخ... يبين الجدول (2-3) قيم حرارة التفكك لبعض الغازات الثنائية الذرات.

المركب	F_2	Cl_2	H_2	O_2	N_2
حرارة التفكك، كيلو جول/مول	158	242	436	498	946

الجدول (2-3)
حرارة التفكك لجزيئات ثنائية الذرات

ويمكن اعتبار الحرارة اللازمة لتفكك الجزيء إلى ذراته كطاقته التنشيطية.

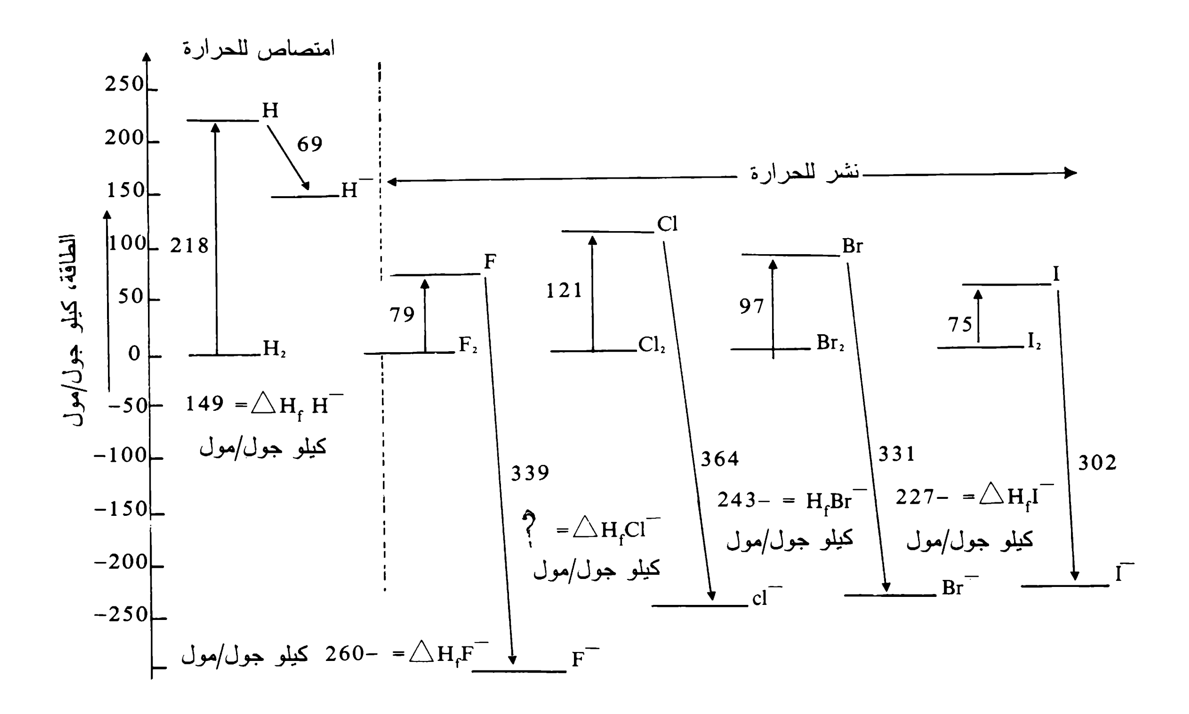
2-4-1 ـ نوعية الرابطة بين الهيدروجين وعناصر الجدول الدوري

يمكن لذرة الهيدروجين أن تحصل على إلكترون ثان لتصبح أيونا سالبا H^- له نفس التركيب الالكتروني للهيليوم، إلا أن تكوين الأيون H^- أصعب بكثير من تكوين الأيونات الهالوجينية X^- وذلك لسببين :

1 ـ يتطلّب تفكك الرابطة H—H طاقة حرارية عالية (436 كيلو جول/مول) بالمقارنة مع الطاقة اللازمة لتفكك الرابطة X—X في الهالوجينات (من 158 إلى 242 كيلو جول/مول).

2 ـ إن الالفة الالكترونية للهيدروجين (69- كيلو جول/مول) أصغر بكثير بالقيمة المطلقة من الالفة الالكترونية للهالوجينات (وسطي 340- كيلو جول/مول).

يبين على سبيل المثال الشكل (2-1) مقارنة بين حرارة تكوين الأيون H^- والايونات X^- (X = F ، Cl ، Br و I).



شكل (2-1)
حرارة تكوين الأيونات H^- و X^-

نظرا لصعوبة تكوين الأيون H^- (حرارة تشكل موجبة وتساوي 149 كيلو جول)، لا يتكوّن هذا الأيون إلا مع العناصر التي لها كهرإيجابية عالية مثل المعادن القلوية وبعض المعادن القلوية الترابية (Ca، Sr، Ba) للحصول على مركبات أيونية. أما بالنسبة للبيريليوم والمغنيزيوم فيكونان BeH_2 و MgH_2 اللذين يشكلان وسطا بين البنية التساهمية كما هو الحال في هيدريد الألومينيوم AlH_3 والبنية الأيونية.

عند الانتقال في الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين يتغير تدريجيا نوع الترابط بين الهيدروجين والعناصر الأخرى من رابطة أيونية بحتة (مع المعادن القلوية والقلوية الترابية) إلى رابطة معدنية مع العناصر الانتقالية، ثم إلى رابطة وسط بين المعدنية والتساهمية وأخيرا إلى رابطة تساهمية تزداد فيها الصبغة القطبية عبر الدور الواحد.

يوضح الجدول (2-4) التقسيم التقريبي لنوعية مختلف الروابط في مركبات الهيدروجين مع عناصر الجدول الدوري.

Li	Be								B	C	N	O	F
Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Ni?	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb		Pd		Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La*	Hf	Ta				Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac*											

روابط تساهمية   روابط وسط   روابط معدنية   روابط أيونية

جدول (2-4)

تغير نوعية الرابطة في مركبات الهيدروجين مع عناصر الجدول الدوري

2-4-2 ـ تفاعل الهيدروجين مع المعادن

أ ـ المركبات الأيونية للهيدروجين مع المعادن (ionic hydrides)

يتفاعل الهيدروجين مع المعادن القلوية والقلوية الترابية مباشرة في درجة حرارة عالية حسب المعادلات التالية :

$$2M + H_2 \longrightarrow 2MH$$
$$M' + H_2 \longrightarrow M'H_2$$

وبالاضافة إلى هذه الطريقة يمكن تحضير LiH و NaH بتسخين Li_3N أو Na_3N في تيار من الهيدروجين :

$$2\,M_3N + 3\,H_2 \longrightarrow 6\,MH + N_2$$

تتبلور مركبات الهيدروجين للمعادن القلوية حسب بنية NaCl أما بالنسبة للمعادن القلوية الترابية تكون البنية البلورية لمركباتها مع الهيدروجين ($M'H_2$) من نوع $CaCl_2$.

من الأدلة التي تثبت وجود الأيون H^- في المركبات MH و $M'H_2$ ناقلية مصهور LiH للكهرباء وتحرر الهيدروجين على الآنود بالتحليل الكهربائي لمصهور LiH أو لمحاليل MH و $M'H_2$ في مصهور أملاح الهالوجينات القلوية.

تتميز المركبات MH و $M'H_2$ بميلها للتفاعل مع البروتون ومع العناصر اللامعدنية (مثل الأوكسيجين أو الكلور) وكذلك مع المركبات المحتوية على الهيدروجين :

$$H^- + H^+ \longrightarrow H_2$$

$$4\,LiH + AlCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} Li\,AlH_4 + 3\,LiCl$$

$$NaH + NH_3 \longrightarrow Na\,NH_2 + H_2$$

يتصف الأيون H^- بسلوك قاعدي قوي (حسب لويس) لذا فهو يتفاعل بسهولة مع الحموض حتى الضعيفة منها مثل الماء والكحول :

$$H_2O + MH \longrightarrow MOH + H_2$$

$$R{-}OH + MH \longrightarrow MOR + H_2$$

ب ـ يشكل الهيدروجين مع المعادن الانتقالية مركبات غالبا ما تكون غير موافقة للعلاقات الكمية الكيميائية non stoicheiometric وذلك حسب نوعية المعدن وظروف التحضير، من ذلك مثلا $LaH_{2,76}$، $CeH_{2,69}$، $NbH_{0,7}$.

وتعتبر تلك المركبات كمحاليل صلبة للهيدروجين في المعدن وذلك بالاعتماد على الدراسات بالأشعة السينية. ولا تعرف بعد الحالة التي يوجد عليها الهيدروجين في هذه المركبات.

2-4-3 ـ تفاعل الهيدروجين مع الأوكسيجين

الهيدروجين قليل الفعالية في درجات الحرارة العادية وتزداد فعاليته بارتفاع درجة الحرارة أو باستعمال حفاز (وسيط) مناسب، فمثلا لا يتحد الهيدروجين مع الأوكسيجين في الظروف العادية إلا بوجود حفّاز كالبلاتين ويصبح التفاعل واضحا عند درجة حرارة 200°م ويصل إلى الانفجار في 550°م :

$$H_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}\ \triangle H = -286,33\ kJ/mol$$

2-4-4 ـ تفاعل الهيدروجين مع الكبريت

يتفاعل الهيدروجين مع الكبريت ببطء شديد في الظروف العادية،

$$H_2 + S \longrightarrow H_2S\ \ \triangle H = -20,13\ kJ/mol$$

يمكن دفع التفاعل إلى اليمين (تكوين H_2S) بالتسخين حتى درجة حرارة 350°م لكن هذا الدفع ينعكس إذا ما استمرت درجة الحرارة في الارتفاع لذا يكون تحضير كبريتيد الهيدروجين بهذه الطريقة غير عملي لضعف مردوده وتستبدل هذه الطريقة بتفاعل الحموض الممددة مع المركبات المعدنية للكبريت مثل FeS :

$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

5-4-2 ـ تفاعل الهيدروجين مع الهالوجينات

يتحد الهيدروجين مع الفلور بعنف يصل إلى حد الانفجار حتى ولو جرى التفاعل في درجة حرارة منخفضة وفي الظلام :

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2\,HF \quad \triangle H = -535{,}04\ kJ$$

لا تستعمل هذه الطريقة لتحضير فلوريد الهيدروجين بل يحضر هذا المركب بتفاعل H_2SO_4 المركز مع فلوريد الكالسيوم :

$$H_2SO_4 + CaF_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF$$

يتفاعل الكلور بشدة مع الهيدروجين عند تعرضه للضوء (الأشعة فوق البنفسجية) أو عند تسخينه ولكن ليس بنفس القوة التي تحدث مع الفلور.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF$$

بينت دراسة هذا التفاعل أن ميكانيكيته تعتمد على تشكل الجذور الحرة وهي على النحو التالي :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\ \text{لا}} 2\,Cl^{\bullet}$$
$$H_2 + Cl^{\bullet} \longrightarrow HCl + H^{\bullet}$$
$$H^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^{\bullet}$$
$$H^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow HCl$$

لا يحصل التفاعل بين البروم والهيدروجين إلا بالتسخين في حين يكون اتحاد الهيدروجين باليود غير كامل حتى في درجة حرارة عالية نسبيا :

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr \quad \triangle H = -36{,}20\ kJ$$
$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI \quad \triangle H = +25{,}92\ kJ$$

تتميز الرابطة بين عنصر الهالوجين (X) وعنصر الهيدروجين في المركبات HX بصيغة أيونية متفاوتة حسب الهالوجين، فهي بنسبة 15 % في HF و 17 % في HCl و 12 % في HBr و 5 % في HI.

2-4-6 ـ تفاعل الهيدروجين مع النيتروجين

يتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين في درجة حرارة متوسطة (400 – 550 °م) وتحت ضغط يتراوح بين 100 و 1000 جو مع استعمال مزيج من الحديد وألومينات البوتاسيوم $KAlO_2$ كحافز. تستعمل هذه الطريقة في الصناعة ويرجع فيها الفضل إلى العالم الألماني هابر (Haber) :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \quad \triangle H = -92\ kJ$$

2-4-7 ـ تفاعل الهيدروجين مع الكربون ومركبات الهيدروكربون

يتفاعل الهيدروجين مع الكربون في درجات حرارة عالية ليعطي الميثان الذي يُعتبر المركب الرئيسي في الغاز الطبيعي :

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4 \quad \triangle H = -74{,}9\ kJ$$

كما أنه يستعمل في مجال الكيمياء الصناعية لهدرجة الجزيئات غير المشبعة :

$$>C = C< + H_2 \xrightarrow{\triangle,\ Pt} -\overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} -$$

$$-C \equiv C - + 2H_2 \xrightarrow{\triangle,\ Pt} -CH_2 - CH_2-$$

2-4-8 ـ استعمال الهيدروجين كعامل اختزال

يتفاعل الهيدروجين مع أكاسيد بعض المعادن لتحرير المعدن وتكوين الماء.

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

لا يتم مثل هذا التفاعل الذي يلعب فيه الهيدروجين دور عامل اختزال إلا مع أكاسيد المعادن التي لها كمون نصف تفاعل يفوق -1,2 فولط. ومن المفيد أن نذكر أنه يصعب حساب تغير الطاقة الحرة $\triangle G$ ($\triangle G = -n\ \ FE$) لتفاعل يجري بطريقة جافة انطلاقا من كمونات انصاف التفاعل المعيارية. إلا أن استعمال قيم هذه الكمونات يعطي أدلة وصفيّة جيدة للتنبؤ بإمكانية حصول هذا النوع من التفاعل (Qualtative indications). ويبين، على سبيل المثال، الجدول (2-5) بعض الأكاسيد القابلة والأكاسيد غير القابلة للاختزال بالهيدروجين.

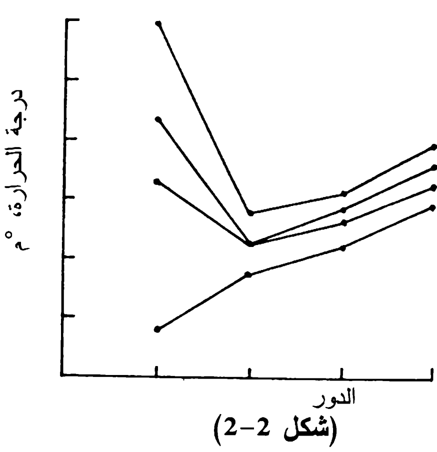
NaO	Al_2O_3	Mn	ZnO	Fe_2O_3	CuO	الأكاسيد
Na^{+}/Na	Al^{3+}/Al	Mn^{2+}/Mn	Zn^{2+}/Zn	Fe^{3+}/Fe	Cu^{++}/Cu	الزوج
2,711-	1,706-	1,18-	0,763-	0,036-	0,34	الكمون (فولط)
اختزال غير ممكن		اختزال ممكن				

جدول (2-5)

وتجدر الملاحظة أنه لا يحصل اختزال MnO(بالرغم من أن $E°Mn^{2+}/Mn$ = —1,18 فولط) بالهيدروجين إلا في درجة حرارة عالية (2500 °م) لأن التفاعل بطيء في درجات الحرارة الأقل. أما أكاسيد المعادن العادية فيتم اختزالها في درجة حرارة تتراوح بين 200 و 300°م.

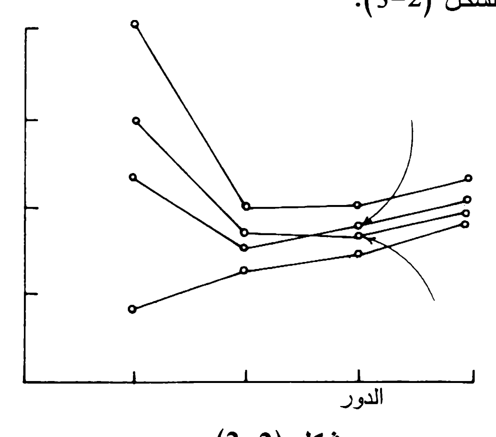
2-5 ـ الرابطة الهيدروجينية

تتميز المركبات المحتوية على ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة شديدة الكهرسلبية مثل الفلور، الأوكسيجين، النيتروجين بخواص يمكن تفسيرها بأفعال متبادلة (interactions) بين ذرة الهيدروجين المرتبطة بالعنصر الكهرسلبي وذرة أخرى كهرسلبية في جزيء آخر مجاور. ينتج عن هذا الفعل المتبادل رابطة صغيرة الطاقة يطلق عليها اسم الرابطة الهيدروجينية. يظهر تأثير الرابطة الهيدروجينية بشكل واضح من نقاط الانصهار والغليان وحرارة التبخر وفي بعض الأحيان من تعيين الأوزان الجزيئية لبعض المركبات. ويبين الشكل (2-2) تغيرات نقاط الغليان لمركبات الهيدروجين مع عناصر مجموعات الكربون والنيتروجين والأوكسيجين والفلور. يتضح من هذا الشكل أن نقطة الغليان لمركبات الهيدروجين تتناقص بانتظام مع تناقص الوزن الجزيئي للمركب، لكنها ترتفع بشدة في نهاية مجموعات النيتروجين والأوكسيجين والفلور. ويلاحظ هذا الشذوذ أيضا بالنسبة لحرارة التبخر وحرارة الانصهار كما هو مبين بالشكل (2-3).



(شكل 2-2)

نقاط غليان بعض مركبات الهيدروجين



شكل (2-2)

حرارة التبخر لبعض مركبات الهيدروجين

يعزى هذا الشذوذ في سلوك الماء والأمونيا وفلوريد الهيدروجين إلى وجود تجاذبات متبادلة بين الجزيئات في الحالة السائلة أو الصلبة. يظهر تأثير الترابط الهيدروجيني بين الجزيئات بنقصان في أنصاف أقطار فان در فالس (Van der Waals). وتتراوح طاقة الرابطة الهيدروجينية بصفة عامة بين 5 و 40 كيلو جول/مول.

2-6 ـ الأنظمة الهيدروجينية في الماء

يظهر أثر الرابطة الهيدروجينية أكثر ما يمكن في H_2O. ولقد تبين بالحساب بدءا من أبعاد جزيء الماء أن مولا من الماء (18 غراما) لا يجب أن يحتل حجما أكثر من 9 سم^3، لكن حجم هذا المول في درجة الحرارة العادية يساوي 18 سم^3 تقريبا، الأمر الذي يقود إلى الاستنتاج بأن نصف الحجم الذي يحتله الماء عبارة عن فراغ.

وقد تبين بواسطة الأشعة السينية أن للجليد بنية بلورية منتظمة تتكرر فيها تجمعات مؤلفة من ستة جزيئات موجودة في زوايا مسدس أضلاع بحيث أن هذه البنية تحوي فراغا معتبرا. وقد تبين أيضا، عن طريق الأشعة السينية، أن للماء بنية تشبه بعض الشيء بنية الجليد، إلا أن هنالك انهيارا جزئيا لهذه البنية نتيجة الانصهار، يؤدي إلى تقلص الحجم الفارغ الموجود في الجليد، وبالتالي فإن كثافة الماء أكبر من كثافة الجليد. وهذا أمر غير عادي، حيث أن معظم الأجسام الصلبة تتمدد نتيجة الانصهار. وبمعنى آخر فإن كثيرا من الروابط الهيدروجينية تتكسر عندما ينصهر الجليد. وعند تسخين الماء، بعد انصهار الجليد في الدرجة صفر مئوية، تتكسر روابط هيدروجينية أخرى ويزداد ارتصاص جزيئات الماء على بعضها وتزداد الكثافة قليلا حتى الدرجة +4°م حيث تبلغ الكثافة حدها الأعظمي. أما فوق هذه الدرجة فإن التمدد الناشىء عن ازدياد حركة الجزيئات (بسبب ازدياد الحرارة) يصبح أكبر من التقلص الناتج عن تكسُّر روابط هيدروجينية إضافية بحيث تكون النتيجة النهائية ازدياد الحجم ونقصان الكثافة.

أما في حالة بخار الماء فإن لجزيئات H_2O طاقة حركية كبيرة لا تسمح بوجود روابط هيدروجينية بحيث يمكن الافتراض بأن الماء في الحالة البخارية يوجد على شكل جزيئات H_2O مفردة.

2-7 ـ استعمالات الهيدروجين

يستعمل الهيدروجين بكميات كبيرة في عدة مجالات صناعية نذكر من أهمها :

— استخدام الهيدروجين في صناعة الأمونيا بطريقة هابر وفي تحضير الكحول الميثيلي :

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO} CH_3OH$$

- استعماله في الهدرجة المحضرة للمنتجات البترولية وللزيوت النباتية كزيت القطن وزيت جوز الهند التي تحول إلى دهون صالحة للاستعمال في الطبخ.
- يستعمل الهيدروجين في الشعلة الأوكسيهيدروجينية لتوليد درجة حرارة عالية (2800°م) تستخدم في عملية قطع ولحام المعادن.
- وتستخدم كميات كبيرة من الهيدروجين الممزوج بالفلور السائل كوقود لمحركات الصواريخ.

مسائل وتمارين

1-2 اذكر الصفات المميزة للهيدروجين الناتجة عن صغر حجم ذرته.

2-2 علل لماذا يمكن اعتبار الهيدروجين ضمن مجموعة المعادن القلوية وضمن مجموعة الهالوجينات.

3-2 فسر القيمة العالية لطاقة الرابطة H—H (430,5 كيلو جول/مول) مقارنة بطاقات الروابط F—F (154,7)، Cl—Cl (242,4)، Br—Br (192,3) و I—I (150,5).

4-2 اذكر المركبات التي تتحرر على الأنود عند التحليل الكهربائي لـ :
- مزيج مصهور من LiH و CaH_2.
- مزيج مصهور من LiCl، KCl و CaH_2.

5-2 فسر الملاحظات التالية :
- يتفكك هيدريد الزنك ببطء في الدرجة العادية من الحرارة.
- يتفكك هيدريد الكادميوم بسرعة في الدرجة صفر°م.
- يتفكك هيدريد الزئبق في الدرجة -125°م.

الفصل الثالث

المعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية

3-1 ـ مقدمـــة

تكوّن عناصر المجموعتين IA و IIA من الجدول الدوري مجموعة s أي تلك التي يدخل فيها آخر إلكترون في فلك من نوع s. تدعى الأولى بمجموعة الليثيوم وتتميز بوجود إلكترون واحد على الطبقة الخارجية لذرات عناصرها (ns^1). أما الثانية فتسمى مجموعة البيريليوم وتحتوي الطبقة الخارجية لعناصرها على إلكترونين (ns^2). يطلق كذلك على العناصر IA و IIA اسم المعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية على التوالي.

ويبين الجدول (3-1) عناصر المجموعتين مع تركيبها الالكتروني.

المجموعة	اسم العنصر	الرمز	التركيب الالكتروني للعنصر
المعادن القلوية (IA)	الليثيوم	Li	[He] 2 s^1
	الصوديوم	Na	[Ne] 3 s^1
	البوتاسيوم	K	[Ar] 4 s^1
	الروبيديوم	Rb	[Kr] 5 s^1
	السيزيوم	Cs	[Xe[6 s^1
	الفرانسيوم	Fr	[Rn] 7 s^1
المعادن القلوية الترابية (IIA)	البيريليوم	Be	[He] 2 s^2
	المغنيزيوم	Mg	[Ne] 3 s^2
	الكالسيوم	Ca	[Ar] 4 s^2
	السترونسيوم	Sr	[Kr] 5 s^2
	الباريوم	Ba	[Xe] 6 s^2
	الراديوم	Ra	[Rn] 7 s^2

الجدول (3-1)
عناصر المجموعتين القلوية والقلوية الترابية

اعتمادا على التوزيع الالكتروني الخارجي للمعادن القلوية (ns^1) والقلوية الترابية (ns^2) يستنتج أن هذه العناصر لا تميل إلى ضم الالكترونات إليها. بل بالعكس، فهي تتخلى بسهولة عن إلكتروناتها السطحية لتكون أيونات موجبة أحادية التكافؤ بالنسبة للمجموعة الأولى وثنائية التكافؤ بالنسبة للثانية، هذا مما يعطي لعناصر مجموعة s صفة كهرإجابية واضحة.

تظهر الخواص المعدنية بوضوح في عناصر مجموعة s جميعها. تتدرج هاته الخواص بانتظام يكاد يكون مثاليا في عائلة الليثيوم، وبشكل قريب من ذلك في عائلة البيريليوم.

3-2 ـ وجودها في الطبيعة

لا توجد المعادن القلوية في الطبيعة بحالة حرة إطلاقا، وذلك بسبب فعاليتها الكيميائية الشديدة، بل توجد على شكل أيونات موجبة. يعتبر الصوديوم والبوتاسيوم من العناصر الأكثر انتشارا في القشرة الأرضية وذلك على شكل سيليكات على اليابسة وهالوجينات في مياه البحار والمحيطات.

يوجد الصوديوم في بعض مناطق الكرة الأرضية على شكل ترسبات ملح الطعام ($NaCl$) وترافقه أحيانا أملاح البوتاسيوم على شكل سيلفينيت ($NaCl.KCl$) وكارناليت ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) التي تستعمل كمادة أولية لتحضير مركبات البوتاسيوم.

لمركبات الصوديوم والبوتاسيوم أهمية بالغة في حياة الأنسجة الحيوانية والنباتية، يكفي لذلك التذكير بأن الانسان العادي يستهلك ما بين 5 و 10 كغ من ملح الطعام في السنة. وللنبات مقدرة كبيرة على امتصاص أيونات البوتاسيوم من الأرض، ولذلك تعتبر أملاح البوتاسيوم إحدى الأسمدة الرئيسية في الزراعة.

لا يوجد الفرانسيوم في الطبيعة لأنه مشع ولا يحضر إلا بواسطة التفاعلات النووية (عمر نصف النظير ^{223}Fr = 21 دقيقة).

يوجد البيريليوم بنسبة ضئيلة في القشرة الأرضية ويعتبر البيريل (Beryl) وهو $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ من أهم خاماته. تعتبر بعض الأنواع الشفافة للبيريل حجارة كريمة، نذكر من بينها الزمرد الأخضر(الناتج عن استبدال عنصر الألومينيوم بعنصر الكروم في مركب البيريل) والزمرد الأزرق اللون.

إن عنصر المغنيزيوم واسع الانتشار في القشرة الأرضية، فهو يوجد بحالة سيليكات $Ca\,Mg_3(SiO_3)_4$، ومغنيزيت $MgCO_3$، ودولوميت $MgCa(CO_3)_2$، وكارناليت ويوجد كذلك في مياه البحار على شكل $MgCl_2$ و $MgSO_4$.

يُعتبر الكالسيوم العنصر الأكثر انتشارا في القشرة الأرضية وأهم خاماته السيليكات والكربونات ($CaCO_3$) والكبريتات ($CaSO_4.2H_2O$) والفوسفات على شكل هيدروكسي أباتيت $Ca_3(PO_4)_2.Ca(OH)_2$ وفلوروأباتيت $Ca_3(PO_4)_2CaF_2$. يعد الكالسيوم المركَّب الرئيسي للعظام والأسنان.

تعتبر الكربونات ($SrCO_3$) والباريت ($BaSO_4$) من أهم خامات عنصري السترونسيوم والباريوم.

أما الراديوم فهو عنصر مشع (عمر نصف النظير ^{226}Ra = 1600 سنة) ويوجد في خامات اليورانيوم.

يلخص الجدول (3-2) وفرة عناصر مجموعة s في الطبيعة وأهم خاماتها ومركباتها الصناعية.

العنصر	الوفرة (%)	أهم الخامات	أهم المركبات الصناعية
Li	0,006	سبودومين $LiAl(SiO_3)_2$ (Spodomen)	Li، Li_2CO_3 ، $LiOH.H_2O$
Na	2,83 *1,06	ملح الطعام(NaCl)، Na_2CO_3	Na_2CO_3، NaOH.
K	2,40 *0,04	سيلفينيت (Na.K)Cl كارناليت $KCl.MgCl_2.6H_2O$ (Sylvinite and carnalite)	KCl، K_2SO_4، KNO_3 K_2CO_3، KOH.
Rb	0,012 *0,00001	ليبيوديت $KLi_2Al_2Si_3O_{10}(OH,F)$ (Lypiodite)	Rb Cs.
Cs	0,001 *0,0002	بولّوسيت $Cs_2Al_2Si_4O_{12}$ (Pollosyte)	
Be	0,001	بيريل $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (Berylle)	Be $Be(OH)_2$
Mg	1,93 *0,127	دولوميت $MgCa(CO_3)_2$ (Dolomite)	Mg، MgO، $MgCO_3$
Ca	3,39	$CaCO_3$، $MgCa(CO_3)_2$ الجص $CaSO_4$	$CaCO_3$، $CaCl_2$، $CaSO_4$
Sr	0,02	$SrSO_4$، $SrCO_3$	$Sr(NO_3)_2$
Ba	0,04	باريت $(Baryte)BaSO_2$ $BaCO_3$	$BaSO_4$، $BaCO_3$، BaO

* وفرة العنصر في ماء البحر

الجدول (3-2)

وفرة عناصر مجموعة s في الطبيعة مع أهم خاماتها ومركباتها الصناعية

3-3 ـ الخواص الفيزيائية العامة للمعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية

أ ـ تتبلور كل المعادن القلوية حسب بنية مكعبة ممركزة الجسم ويبين الجدول (3-3) طول ضلع الخلية لهذه العناصر.

العنصـــر	Li	Na	K	Rb	Cs
طول ضلع وحدة الخلية، (Å)	3,50	4,30	5,20	5,62	7,05

الجدول (3-3)
طول ضلع وحدة الخلية للعناصر القلوية

تتبلور المعادن القلوية الترابية حسب أنظمة بلورية مختلفة. فالبيريليوم والمغنيزيوم يتبلوران حسب البناء السداسي، والكالسيوم والستروسيوم لهما بنية مكعبة ممركزة الوجوه، أما الباريوم فبنيته مكعبة ممركزة الجسم.

ب ـ تظهر الخاصية المعدنية بصورة جلية في المعادن القلوية، لكنها أقل وضوحا في المعادن القلوية الترابية.

تتميز عناصر مجموعة s جميعها ببريق معدني وناقلية عالية للحرارة وجودة في التـوصيل الكهربائـي إذ تتـراوح قيمـة المقاومـة النوعيـة (resistivity) بيـن $3,4\times10^{-6}$ و30×10^{-6} Ω.سم. بينما تبلغ قيمة المقاومة النوعية للكبريت (وهو عنصر لا معدني) 4×10^{15} Ω.سم. لذلك يستعمل الصوديوم لنقل الطاقة الحرارية في المفاعلات النووية.

يبين الجدول (3-4) قيم قابلية التوصيل الكهربائي وناقلية الحرارة للمعادن القلوية والقلوية الترابية باعتبار قابلية التوصيل الكهربائي لعنصر الزئبق كوحدة.

العنصـــر	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr
قابلية التوصيل الكهربائي (1 = Hg)	11	21	14	8	5	5	21	21	4
ناقلية الحرارة $W.cm^{-1}.K^{-1}$	0,85	1,42	1,03	0,58	0,36	2,01	1,56	2,01	0,35

الجدول (3-4)
قابلية التوصيل الكهربائي وناقلية الحرارة لعناصر مجموعة s

تمتاز عناصر مجموعة s بقابلية للسحب والطرق،لكن المعادن القلوية الترابية أكثر صلابة من المعادن القلوية. يبين الجدول (3-5) صلابة مجموعة s بالمقارنة مع صلابة الألماس التي تؤخذ مساوية لـ 10.

العنصر	الصلابة	العنصر	الصلابة
Li	0,6	Be	-
Na	0,4	Mg	2,0
K	0,5	Ca	1,5
Rb	0,3	Sr	1,8
Cs	0,2	Ba	-

جدول (3-5)
صلابة عناصر مجموعة s مقارنة بصلابة الماس

تفسر هذه الخواص المعدنية (البريق والناقلية للحرارة وتوصيل الكهرباء والصلابة) بالاعتماد على وجود إلكترونات تكافؤ تتمتع بحرية الحركة خلال شبكة المعدن.

ج ـ نورد في الجدولين (3-6) و (3-7) جملة من الثوابت الفيزيائية الهامة للمعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية. ويمكن من هذين الجدولين ملاحظة ما يلي :

1 ـ أن كثافة عناصر مجموعة s تزداد بصورة عامة وتدريجيا بازدياد العدد الذري في نفس المجموعة، كما تزداد بشدة في نفس الدور من اليسار إلى اليمين.

2 ـ يلاحظ من الجدول (3-7) أن درجات الانصهارمنخفضة، نسبيا، وأن درجات الغليان تتناقص بانتظام مرورا من الليثيوم إلى السيزيوم في مجموعة القلويات. ولا تبرز الصفة المنتظمة في تغيرات درجات الانصهار والغليان بالنسبة لمجموعة البيريليوم.

يمكن إبداء نفس الملاحظة بالنسبة لحرارة الانصهار ($\triangle H_{fus.}$) وحرارة التبخر ($\triangle H_{vap.}$).

3 ـ يحتوي العمود الأخير من الجدول (3-7) على قيم حرارة التذرية ($\triangle H^\circ_{atom.}$) لعناصر s . توافق $\triangle H^\circ_{atom}$ الحرارة الممتصة عندما يتحول المعدن من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية الذرية في درجة تساوي 298 K وتحت الضغط الجوي (P = 1 جو). تترجم قيم $\triangle H^\circ_{atom}$ بصفة تقريبية جدا قوة الربط بين ذرات المعدن في الظروف العادية. ويلاحظ أن قيم التذرية تتناقص بانتظام من الليثيوم إلى السيزيوم بالنسبة للمعادن القلوية.

العنصر	العدد الذري	الكثافة	نصف القطر الذري (Å)	نصف القطر الأيوني (Å)	طاقة التأين الأول (eV)	طاقة التأين الثاني (eV)	طاقة التأين الثالث (eV)	الكمون المعياري E_0، فولط
Li	3	0,53	1,55	0,60	5,39	75,6	-	3,02-
Na	11	0,97	1,90	0,95	5,14	47,3	-	2,71-
K	19	0,86	2,35	1,33	4,34	31,8	-	2,92-
Rb	37	1,53	2,48	1,48	4,18	27,4	-	2,93-
Cs	55	1,90	2,67	1,69	3,90	23,4	-	3,02-
Be	4	1,86	1,12	0,31	9,32	18,2	153,9	1,70-
Mg	12	1,755	1,60	0,65	6,64	15,0	80,1	2,34-
Ca	20	1,55	1,97	0,99	6,11	11,9	51,2	2,76-
Sr	38	2,60	2,16	1,13	5,69	11,0	(43)	2,89-
Ba	56	3,60	2,22	1,35	5,21	10,0	(36)	2,90-
Ra	88	(5)	(2,58)	(1,52)	5,28	10,1	-	-

جدول (3-6)

ثوابت فيزيائية لعناصر مجموعة s

العنصر	درجة الانصهار (K)	$\triangle H_{fus.}$ كيلو جول/مول	درجة الغليان (K)	$\triangle H_{vap.}$ كيلو جول/مول	$\triangle H^{\circ}_{atom.}$ كيلو جول/مول
Li	453,7	3,01	1590	148	161
Na	371,0	2,60	1163	89	108
K	436,4	2,33	1037	77	90
Rb	311,9	2,20	974	69	82
Cs	301,8	2,18	958	66	78
Be	1556	12,5	2750	294	326
Mg	922,7	9,0	1390	132	149
Ca	1120	8,7	1760	150	177
Sr	1040	9,2	1640	139	164
Ba	980	7,7	1910	151	178

جدول (3-7)

ثوابت فيزيائية وثرموديناميكية لعناصر مجموعة s

يُفسّر ذلك بالاعتماد على التناسب العكسي بين قوة التماسك بين الذرات ونصف قطر ذرة المعدن مع العلم أن المعادن القلوية جميعها تتبلور في نفس النظام المكعبي الممركز الجسم. نلاحظ توازيا تاما في تغيرات قيم حرارة التذرية وحرارة التبخر التي تعتبر كمقياس لقوة الرابطة المعدنية في الحالة السائلة.

تتزايد قيمة $\triangle H^\circ_{atom}$ بازدياد العدد الذري في نفس الدور، وهذا راجع، بصورة رئيسية، إلى التناقص في نصف القطر الذري عبر الدور من ناحية وإلى تزايد عدد إلكترونات التكافؤ من ناحية أخرى بغض النظر عن الاختلافات في البنية البلورية.

4 ـ يلاحظ وجود فرق كبير بين نصفي القطرين الذري والأيوني لجميع عناصر مجموعة s . فعند انفصال الالكترونات الخارجية تزول طبقة إلكترونية رئيسية سطحية بأكملها مما يؤدي إلى نقص كبير في نصف القطر مع الاشارة إلى أن نصف القطر الأيوني للمعادن القلوية الترابية يبقى دائما أصغر من نصف القطر الأيوني للمعادن القلوية في الدور الواحد وذلك بسبب الشحنة النووية الكبيرة بالرغم من تماثل التركيب الالكتروني.

5 ـ تتميز المعادن القلوية والقلوية الترابية بسهولة تأينها حسب المعادلات التالية :

$$\text{(القلوية)}\ M \longrightarrow M^{+} + e^{-}$$

$$\text{(القلوية الترابية)}\ M' \longrightarrow M'^{++} + 2e^{-}$$

يكون التوزيع الالكتروني للأيونين M^{+} و M'^{++} مماثلا للتوزيع الالكتروني للغاز الخامل الذي يسبق العنصرين M أو M' في الجدول الدوري ويؤدي ذلك إلى استقرار كبير للأيونين M^{+} و M'^{++} بدليل القيم الكبيرة جدا لكموني التأين الثاني بالنسبة للمجموعة القلوية والثالث بالنسبة للمجموعة القلوية الترابية والناتجة عن ثبات الالكترونات الموجودة في الطبقة تحت السطحية.

6 ـ تُعدُّ المعادن القلوية أقوى العناصر المختزلة على الاطلاق مما يكسبها فعالية شديدة مع المواد المؤكسدة مثل الأوكسيجين والماء والهالوجينات... الخ. فعند تعرضها للهواء تفقد العناصر القلوية لمعانها بسبب تفاعلها مع عنصر الأوكسيجين ورطوبة الجو وتتكون على سطحها حينئذ غشاء نتيجة للأكسدة، لهذا السبب يحتفظ بالصوديوم والبوتاسيوم في زيت البارافين (paraffin oil).

7 ـ تتميز المعادن القلوية الترابية بقدرة فائقة على الاختزال لكنها تبقى أقل قدرة بالمقارنة مع المعادن القلوية. فباستثناء البيريليوم والمغنيزيوم تتفاعل المعادن القلوية الترابية مع الهواء ويتكون بسرعة غشاء أصفر اللون مؤلف من مزيج من الأكاسيد العادية MO وفوق الأكاسيد **(peroxyds)** MO_2 إضافة إلى مركبات النيتروجين M_3N_2.

8 ـ عند اشتعال المعادن القلوية ينتج لهب مختلف الألوان حسب العنصر المحترق :

العنصر	Li	Na	K	Rb	Cs
لون اللهب	أحمر قرمزي	أصفر	بنفسجي	أحمر داكن	أزرق
طول الموجة، (Å)	6708	5893	4045		4560

تنشأ هذه الألوان عن رجوع الالكترونات المهيجة من المستويات عالية الطاقة إلى المستويات الأدنى طاقة. ولا تظهر هذه الخاصية في العناصر القلوية الترابية جميعها وذلك لأن بعض الأمواج المنبعثة لا تنتمي إلى المجال المرئي.

3-4 ـ تحضير المعادن القلوية والقلوية الترابية

تحضر المعادن القلوية باختزال أيوناتها وذلك بطريقة كيميائية أو بالتحليل الكهربائي.

تبدو الطريقة الكيميائية مستحيلة، إلا في بعض الحالات النادرة، لأنها تتطلب معدنا أكثر فعالية من المعدن المراد تحضيره.

يتم إنتاج الصوديوم صناعيا بالتحليل الكهربائي لمصهور NaCl أو لمصهور NaOH.

كذلك يمكن تحضير المعادن القلوية الترابية بالتحليل الكهربائي لهالوجيناتها أو هيدروكسيداتها المصهورة. يحضر البيريليوم مثلا بالتحليل الكهربائي لمصهور BeF_2 في درجة حرارة عالية أو لمزيج من كلوريد البيريليوم $BeCl_2$ وكلوريد الصوديوم NaCl.

تستخدم نفس الطريقة لتحضير المغنيزيوم من الكارناليت $KCl.MgCl_2.6H_2O$ المصهور.

يمكن كذلك تحضير المغنيزيوم باختزال MgO بالحديد والسيليكون.

3-5 ـ الخواص الكيميائية لعناصر مجموعة s

3-5-1 ـ تفاعلها مع الأوكسيجين

تتفاعل جميع عناصر مجموعة s مع الأوكسيجين لتعطي عدة أنواع من الأكاسيد تختلف عن بعضها بحالة تأكسد الأوكسيجين. ويحتوي الجدول (3-8) على أنواع هذه الأكاسيد وألوانها وقيم حرارة تشكلها (Heat of formation).

الأكاسد العادية			الأكاسيد من نوع M_2O_2 و$M'O_2$			الأكاسيد من نوع MO_2		
الصيغة	اللون	$\triangle H_f$ كيلوجول/مول	الصيغة	اللون	$\triangle H_f$ كيلوجول/مول	الصيغة	اللون	H_f كيلوجول/مول
Li_2O	أبيض	598,7-	Li_2O_2	–	634,8-	–	–	–
Na_2O	أبيض	418,0-	Na_2O_2	أبيض	512,1-	–	–	–
K_2O	أبيض	363,2-	K_2O_2	أبيض	494,5-	KO_2	أصفر	288,2-
Rb_2O	أصفر	330,1-	Rb_2O_2	أصفر	426,4-	RbO_2	أصفر	218,7-
Cs_2O	برتقالي	317,6-	Cs_2O_2	أصفر	471,1-	CsO_2	أصفر	265,8-
BeO	أبيض	602,8-	–	–	–	–	–	–
MgO	أبيض	601,7-	–	–	–	–	–	–
CaO	أبيض	635,1-	–	–	–	–	–	–
SrO	رمادي	592,0-	SrO_2	أبيض	650,0-	–	–	–
BaO	أبيض	553,0-	BaO_2	رمادي	647,0-	–	–	–

جدول (3-8)
أنواع وألوان وحرارة تشكل أكاسيد مجموعة s

باستثناء الأكاسيد من نوع M_2O بالنسبة للمعادن القلوية و $M'O$ بالنسبة للمعادن القلوية الترابية تعتبر كل الأكاسيد الأخرى غير عادية. ففي الأكاسيد من نوع M_2O_2 أو $M'O_2$ تكون للأيون O_2^{2-} البنية الالكترونية $[|\bar{O} - \bar{O}|]^{2-}$. أما في الأكاسيد من نوع MO_2 فتكون بنية الأيون O_2^{-} على شكل الجذر الحر $[\dot{O} = \bar{O}]^{-}$.

للحصول على الأكاسيد العادية يجب استعمال كميات قليلة من الأوكسيجين أو اتباع طرق غير مباشرة لتحضيرها.

يزداد استقرار الأكاسيد من نوع M_2O_2 أو من نوع MO_2 بالنسبة للمعادن القلوية من الأعلى إلى الأسفل كما يبين الجدول (3-8). ولا يعني هذا وجوب تناقص في حرارة التشكل لهذه الأكاسيد بل يدل على أن عملية التفكيك تصبح أكثر صعوبة.

إذا ما اعتبرنا الحلقة التالية بالنسبة لتفكك الأكاسيد من نوع MO_2

$$
\begin{array}{ccc}
M_{(g)}^{2+} + O_{2(g)}^{2-} & \xrightarrow{D} & M_{(g)}^{2+} + O_{(g)}^{2-} + 1/2O_2 \\
\uparrow U_{MO_2} & & \downarrow -U_{MO} \\
MO_{2(s)} & \longrightarrow & MO_{(s)} + 1/2O_{2(g)}
\end{array}
$$

فتكون انتلبيات التفاعل : $MO_{2(s)} \longrightarrow MO_{(s)} + 1/2O_2$

مرتبطة بالعلاقة : $\triangle H° = U_{MO_2} - U_{MO} + D$

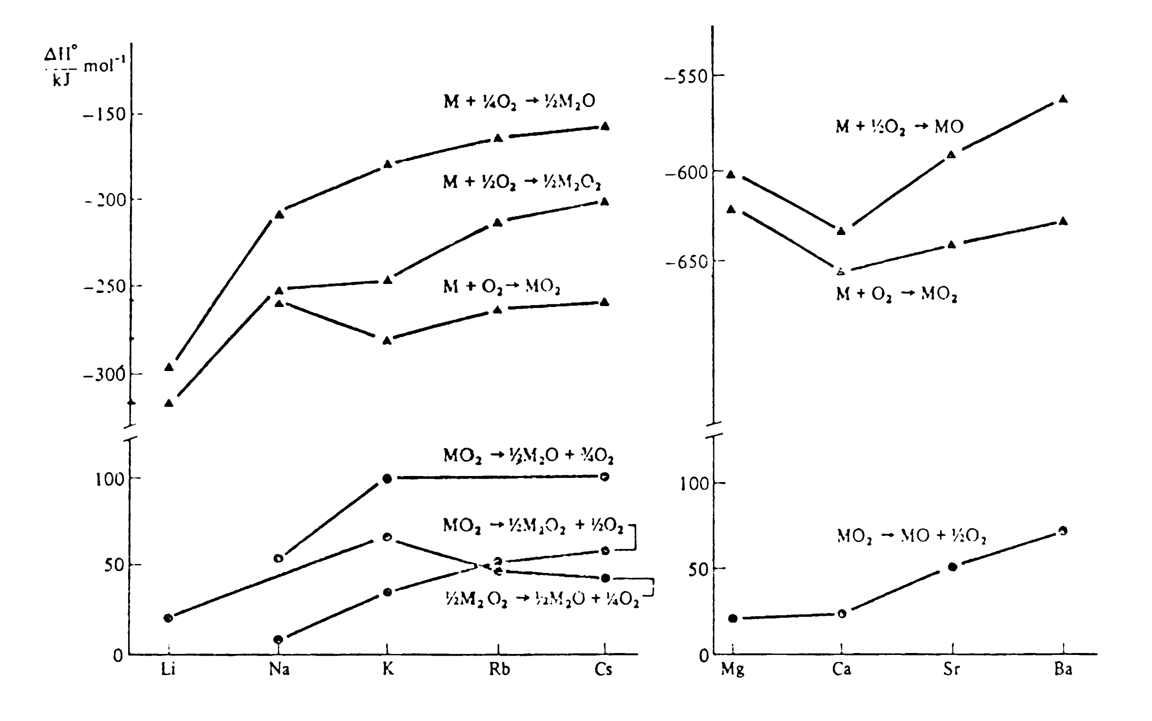
يبين الشكل (3-1) أن $\triangle H°$ موجبة بالنسبة لكل المعادن وتتزايد من المغنيزيوم إلى الباريوم. لا تتغير قيمة D بتغير المعدن بحيث تكون تغيرات $\triangle H°$ راجعة تماما إلى الفرق في قيم الطاقة $(U_{MO_2} - U_{MO})$. بما أن حجم الأيون O_2^{2-} أكبر من حجم الأيون O_2^{-} فيجب أن يكون الفرق سالبا، إلا أن هذا الفارق يتناقص مع تزايد حجم الأيون الموجب لأن قيمة الطاقات الشبكية للأكاسيد من نوع MO_2 تتناقص بسرعة أقل من الطاقات الشبكية للأكاسيد من نوع MO. لا تضمن القيم الموجبة لـ $\triangle H°$ الاستقرار الترموديناميكي للمركبات إذ يجب في هذه الحالة أيضا اعتبار القيمة الموجبة للأنتروبية $\triangle S°$. إلا أن قيمة $\triangle S°$ مرتبطة بصورة رئيسية بتكوين الأوكسيجين في الحالة الغازية وتكاد تكون مستقلة عن نوعية المعدن.

عند ارتفاع درجة الحرارة يمكن للطاقة الحرة $(\triangle G = \triangle H - T\triangle S)$ أن تصبح سالبة الأمر الذي يعني إمكانية حصول التفاعل $MO_2 \longrightarrow MO + 1/2O_2$ إلا أن هذا يتطلب درجات حرارة عالية كلما ازداد حجم الأيون الموجب. فمثلا يستوجب التفاعل $SrO_2 \longrightarrow SrO + 1/2O_2$ درجة حرارة تساوي 357°م لكن التفاعل المماثل بالنسبة للباريوم يتطلب درجة حرارة 840°م تحت الضغط الجوي $(Po_2 = 1\ atm)$. يدل هذا التحليل على أن الأيونات السالبة كبيرة الحجم تزداد استقرارا بوجودها في مركبات محتوية على أيونات موجبة كبيرة الحجم. ويمكن اتباع نفس الطريقة في التحليل من أجل أكاسيد المعادن القلوية MO_2، M_2O_2، و MO ولعدة أملاح تدخل في تركيبها أيونات سالبة كبيرة الحجم.

وهكذا يستلزم تفكك مركبات الكربونات والنيترات والكبريتات درجات حرارة ترتفع بازدياد العدد الذري للمعدن. ويبين الشكل (3-1) تغيرات حرارة التشكل والتفكك لأكاسيد عناصر مجموعة s.

---

* راجع الفقرة (3 - 17) في الجزء الثاني «التفاعلات الكيميائية» من هذه السلسلة، لمعرفة دور $\triangle G$ في تحديد امكانية حصول التفاعل من وجهة النظر الترموديناميكية.



شكل (3-1)

تغيرات حرارة التشكل والتفكك لأكاسيد عناصر مجموعة s

يجب أن نلاحظ أن الأكاسيد من نوع M_2O لم تلق تطبيقا مباشرا، بينما تستعمل الأكاسيد من نوع M_2O_2، وخاصة منها Na_2O_2، كثيرا في المجال الصناعي. فهو يتفاعل مع الماء ويعطي فوق أوكسيد الهيدروجين (الماء المؤكسج) وهيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلة

$$Na_2O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2O_2$$

يُفسَّر تكوّن H_2O_2 أثناء هذا التفاعل استعمال Na_2O_2 في مجال التنظيف.

يتفاعل Na_2O_2 مع ثنائي أوكسيد الكربون ويعطي الأوكسيجين طبقا للمعادلة :

$$2Na_2O_2 + 2\,CO_2 \longrightarrow 2\,Na_2\,CO_3 + O_2$$

ويستفاد من هذا التفاعل لاعادة تزويد الهواء بالأوكسيجين في الأجواء المحصورة مثل الغواصات وداخل الطائرات.

إن الأكاسيد KO_2، RbO_2 و CsO_2 مواد صلبة تندمهر في درجات حرارة تزيد عن 400°م، وهي ماصة للرطوبة وتتصف بسلوك العوامل المؤكسدة القوية. تتفاعل هذه المركبات مع الحموض المخفّفة حسب المعادلة التالية :

$$2\,MO_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2 + 2\,M^+$$

يعد BaO_2 من أهم أكاسيد المعادن القلوية الترابية، حيث أنه يستعمل على وجه الخصوص لتحضير H_2O_2.

3-5-2 ـ تفاعلها مع الماء

يساوي الكمون المعياري لاختزال الماء حسب نصف التفاعل التالي :

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,OH^- + H_2$$

-0,41 فولط في وسط pH = 7.

وتتراوح قيم الكمون المعياري للمعادن القلوية والقلوية الترابية بين -1,70 و-3,02 فولط، ونتيجة لذلك يمكن للماء أن يؤكسد جميع عناصر المجموعة s لكن بشدة متفاوتة.

تتدرج شدة التفاعل من الليثيوم حتى السيزيوم (في المجموعة الأولى) إذ يتم تفاعل الليثيوم مع الماء بهدوء ليصبح عنيفا في حالة الصوديوم ويشتد عنفا في حالة البوتاسيوم، أما السيزيوم فيحترق لدى تفاعله مع الماء.

فمثلا يتأكسد الصوديوم حسب المعادلة :

$$2\,(Na \longrightarrow Na^+ + e^-)$$
$$2\,H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH + H_2$$

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Na^+ + 2\,OH^- + H_2$$

إن ثابت هذا التوازن يساوي 10^{78} في الظروف العادية، كما أن سرعة التفاعل كبيرة مما يفسر شدة وكلية تفاعل الصوديوم مع الماء.

يتفاعل الماء بسرعة كبيرة مع الكالسيوم والستروسيوم والباريوم في الظروف العادية.

اعتمادا على قيمة كمونه المعياري يمكن، نظريا، للمغنيزيوم أن يتفاعل مع الماء حسب المعادلة التالية :

$$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$$

$$Mg + 2H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,OH^- + H_2$$

إلا أن هذا التفاعل يتم عمليا بشكل محدود جدا بسبب تكوين غشاء رقيق من الأوكسيد الذي يعزل المعدن عن الماء ويحول دون مواصلة التفاعل.
يسلك البيريليوم سلوك المغنيزيوم نفسه في التفاعل مع الماء في الظروف العادية. وفي درجة حرارة عالية، يتفاعل بخار الماء بشدة مع المغنيزيوم وذلك راجع إلى التدمير المحتمل لغشاء الأوكسيد العازل.

أما الباريوم فلا يتفاعل مع الماء حتى ولو سخن لدرجة الحرارة الحمراء.

3-5-3 ـ تفاعلها مع الحموض

تتفاعل عناصر مجموعة s جميعها بسرعة وبشكل تام، مع الحموض حتى الممدّدة منها مطلقة الهيدروجين ومشكلة الملح الموافق للمعدن :

$$2\,(K \longrightarrow K^+ + e^-)$$

$$2\,H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

$$2\,K + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,K^+ + H_2$$

ويمكن بسهولة توقع مثل هذا التفاعل نظرا لقيم الكمون المعياري للمعادن القلوية والقلوية الترابية بالمقارنة مع قيمة الكمون المعياري للهيدروجين ($E°H^+/H_2 = O$) ويمكن أن يتأكسد الهيدروجين المنطلق، معطيا الماء، إذا كان الحمض ذا صفات مؤكسدة.

4-5-3 ـ تفاعلها مع الهيدروجين

تتفاعل المعادن القلوية والقلوية الترابية عندما تسخن في جو من الهيدروجين وتتشكل حينئذ مركبات الهيدروجين الموافقة لهاتين العائلتين، ويكون الهيدروجين في هذه المركبات سالبا (H^-). وتتميز هذه المركبات ببنية بلورية أيونية ولها، بصفة عامة، سلوك الأملاح. يُكوّن LiH، مثلا، بلورات عديمة اللون مماثلة في بنيتها لملح الطعام تنصهر بدون تفكك في درجة حرارة 680°م في جو خال من الهواء. وبتحليل مصهوره كهربائيا، ينطلق الهيدروجين على الآنود والليثيوم على الكاتود :

$$2Li^+ + 2e^- \longrightarrow 2Li \quad \text{و} \quad 2H^- \longrightarrow H_2 + 2e^-$$

تتفاعل مركبات الهيدروجين MH و $M'H_2$ مع الماء حسب إحدى المعادلتين التاليتين :

$$MH + H_2O \longrightarrow H_2 + MOH$$
$$M'H_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2H_2 + M'(OH)_2$$

ويتضح من هاتين المعادلتين أن الأيون H^- يلعب دور العامل المختزِل ($2H^- \longrightarrow H_2 + 2e^-$) كما يمكن اعتباره قاعدة مرافقة للحمض H_2 :

$$H^- + H_20 \longrightarrow H_2 + OH^-$$

يعتمد ثبات المركبات الأيونية، بصفة عامة، على عدة عوامل فيزيائية نذكر منها شحنة وأنصاف أقطار الأيونات ونوع البنية البلورية. ويمكن ربط هذه العوامل بالطاقة الشبكية التي تعتبر كمقياس للدلالة على ثبات المركبات الأيونية.

وباستعمال معطيات الجدول (3-9)، الذي يحتوي على قيم الطاقة الشبكية للمركبات MH و $M'H_2$، يمكن المقارنة بين الطاقات الشبكية للمركبات MH و $M'H_2$.

المركب	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	MgH_2	CaH_2	SrH_2	BaH_2
الطاقة الشبكية كيلو جول/مول	907	799	707	673	636	2791	2410	2250	2121

الجدول (3-9)

قيم الطاقة الشبكية للمركبات MH و $M'H_2$

ويتبين من هذا الجدول أن الطاقة الشبكية تتناقص بانتظام في كل مجموعة مع تزايد العدد الذري، وهذا مطابق لما هو معروف عن ثبات هذه المركبات. فمثلا يتفكك LiH بدرجة حرارة حوالي الـ 1000°م بينما يتفكك NaH عند 400°م تقريبا.

3-5-5 ـ تفاعلها مع النيتروجين

يعتبر الليثيوم المعدن القلوي الوحيد الذي يتفاعل مع النيتروجين الجزيئي بالدرجة العادية من الحرارة ليكوِّن نيتريد الليثيوم Li_3N الذي يتفاعل مع الماء حسب المعادلة :

$$3Li + 1/2\,N_2 \longrightarrow Li_3N \qquad \triangle H = -164{,}5\ kJ/mol$$

$$Li_3\,N + 3H_2O \longrightarrow 3LiOH + NH_3$$

يتفاعل الصوديوم مع النيتروجين في درجة حرارة عالية ليعطي Na_3N وهو غير ثابت يتحول بسرعة إلى أزيد الصوديوم NaN_3. أما البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم فلا تتفاعل مع النيتروجين وذلك لكبر حجم الأيونات المتفاعلة.

تشكل المعادن القلوية الترابية مع النيتروجين، في درجة حرارة متوسطة مركبات صيغتها العامة M'_3N_2.

$$3M' + N_2 \longrightarrow M'_3N_2$$

وتتفاعل المركبات M'_3N_2 بسهولة مع الماء لتعطي هيدروكسيد المعدن وغاز النشادر

$$Ca_3N_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 3\ Ca(OH)_2 + 2\ NH_3$$

3-5-6 ـ تفاعلها مع الهالوجينات

تتفاعل المعادن القلوية (M) والمعادن القلوية الترابية (M') مع الهالوجينات لتكون أملاحا وذلك حسب إحدى المعادلتين :

$$M + 1/2X_2 \longrightarrow MX$$

$$M' + X_2 \longrightarrow M'X_2$$

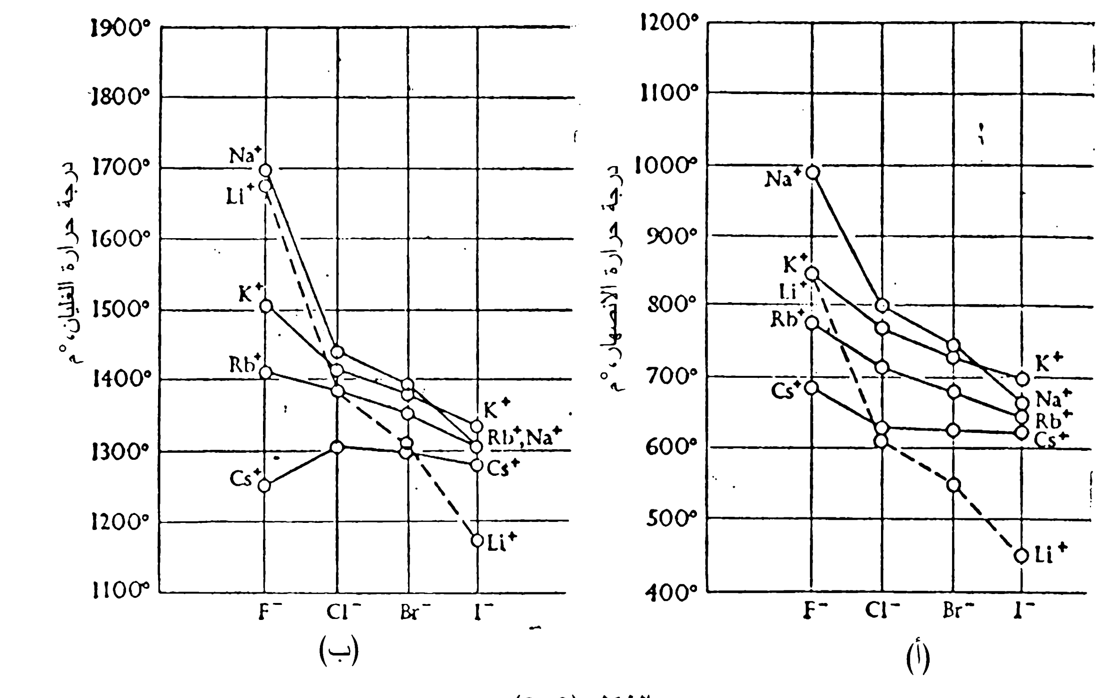
تختلف شدة التفاعل باختلاف المعدن ونوع الهالوجين. فمثلا يتفاعل بعنف كل من البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم مع البروم السائل في حين يكون التفاعل سطحيا مع الصوديوم والليثيوم في الدرجات العادية من الحرارة.

تتبلور جميع هاليدات المعادن القلوية على شكل NaCl حيث يكون العدد التساندي في البلورة 6 باستثناء CsCl و CsBr و CsI التي تتبلور حسب بنية مكعبة بسيطة حيث يكون العدد التساندي في البلورة 8. وتتبلور هاليدات المعادن القلوية الترابية حسب بنى مختلفة كما هو مبين في الجدول (3-10).

الهالوجينات / المعدن	F	Cl	Br	I
Be	SiO_2	مركبات تساهمية جزيئية تترابط على شكل سلسلة		
Mg	TiO_2	$CdCl_2$	$CdCl_2$	CdI_2
Ca	CaF_2	TiO_2	TiO_2	CdI_2
Sr	CaF_2	CaF_2	$SrBr_2$	–
Ba	CaF_2	$PbCl_2$	$PbCl_2$	$PbCl_2$

الجدول (3-10)
بنى هاليدات المعادن القلوية الترابية

يمثل الشكل (3-2) تغيرات نقاط الانصهار والغليان لهاليدات المعادن القلوية.

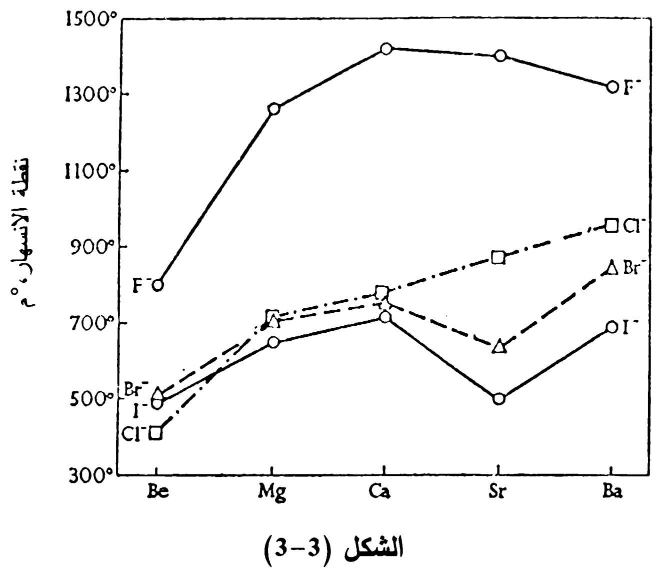


الشكل (3-2)

تغيرات أ) نقطة الانصهار. ب) نقطة الغليان لهاليدات المعادن القلوية

نلاحظ بصورة عامة تناقصا منتظما في نقاط انصهار وغليان هاليدات المعادن القلوية مرورا من الفلور إلى اليود باستثناء هاليدات الليثيوم. يعود هذا التناقص إلى ازدياد المسافة بين الأيونات X^- و M^+، إذ تتناقص حسب قانون كولون، قوة الرابطة بين الأوينات بازدياد هذه المسافة بين الشحنتين السالبة والموجبة. يُفسر السلوك الشاذ لهاليدات الليثيوم بطبيعة الروابط الموجودة فيها والتي هي مزيج من الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية على خلاف هاليدات بقية العناصر التي تكون فيها الروابط أيونية بحتة. أما في حالة هاليدات المعادن القلوية الترابية، الجدول (3-10)، فيمكن التنبؤ بأن معظم الخواص الفيزيائية لهذه المركبات تتصف بعدم الانتظام في تطورها داخل العائلة نظرا لتعدد أنواع البنى البلورية فيها.

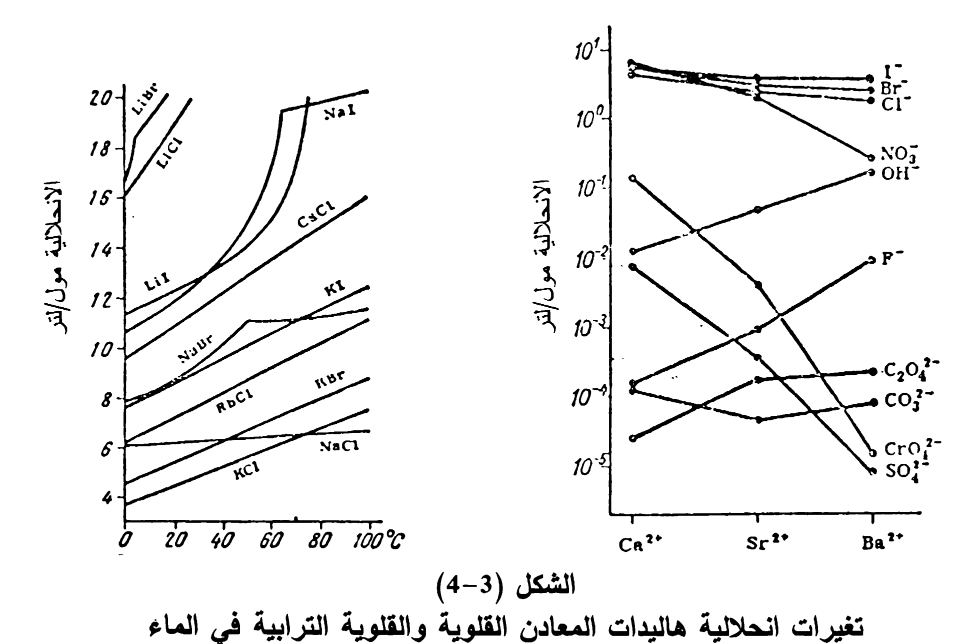
وللدلالة على ذلك نورد في الشكل (3-3) تغيرات نقاط الانصهار للهاليدات القلوية الترابية.



الشكل (3-3)

تغيرات نقاط الانصهار لهاليدات المعادن القلوية الترابية

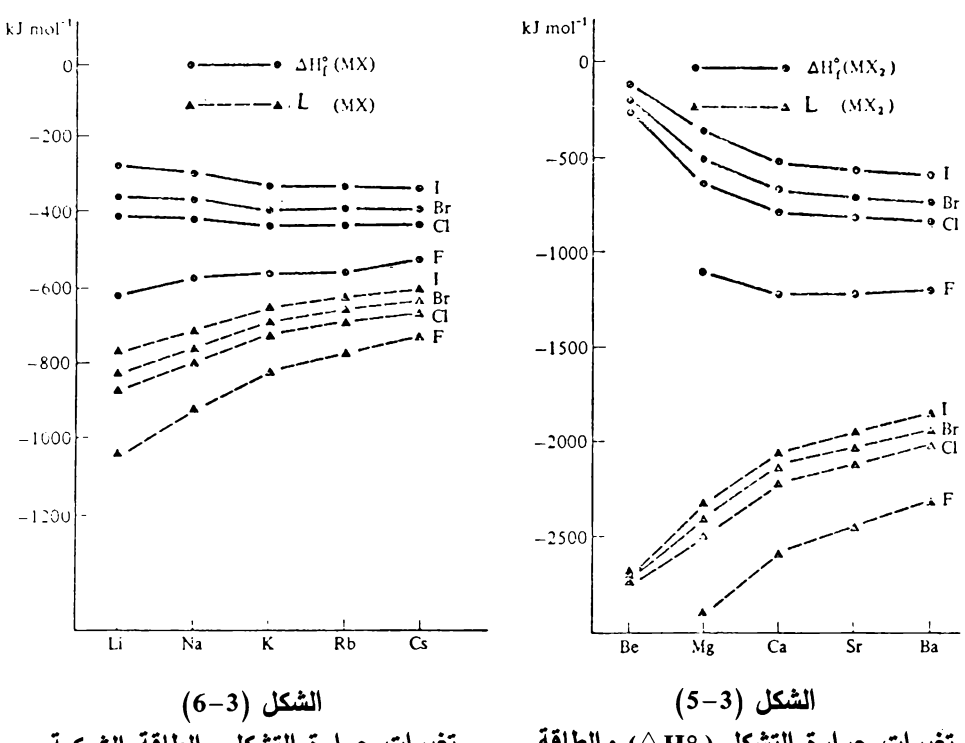
تتسم دراسة انحلال (ذوبانية) هاليدات عناصر مجموعة s في الماء بالتعقيد. ويعود ذلك إلى تعدد العوامل التي تدخل في هذه العملية ونذكر منها حجم الأيونات وميولها إلى الاماهة والشحنة والبنية البلورية... الخ. ونورد في الشكل (3-4) الخطوط البيانية لتغيرات انحلالية هاليدات المعادن القلوية الترابية في الماء.



الشكل (3-4)

تغيرات انحلالية هاليدات المعادن القلوية والقلوية الترابية في الماء

يعتمد تفسير النتائج التجريبية الواردة في الشكل (3-4) على تغيرات حرارة التشكل (ΔH_f) والطاقة الشبكية (L) المرسومة في الشكلين (3-5) و (3-6) وقيم حرارة أماهة الأيونات الواردة في الجدول (3-11).



الشكل (3-6)
تغيرات حرارة التشكل والطاقة الشبكية (L) للهاليدات القلوية

الشكل (3-5)
تغيرات حرارة التشكل ($\triangle H^\circ_f$) والطاقة الشبكية (L) للهاليدات القلوية الترابية

الأيون	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Be^{++}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
حرارة أماهة الايون كيلو جول/مول	519-	406-	322-	293-	264-	2494-	1921-	1577-	1443-	1805-
نصف قطر الايون (A°)	2,30	1,70	1,22	1,17	1,17	–	3,44	3,05	3,04	2,84

الجدول (3-11)
قيم حرارة أماهة وانصاف أقطار أيونات المعادن القلوية والقلوية الترابية

وبالرغم من معرفة كل هذه المعطيات يبدو من الصعب تفسير تغيرات سلوك هاليدات المعادن القلوية والقلوية الترابية من ناحية ذوبانها في الماء.

3-5-7 ـ مركباتها مع الكربون

عندما يمرر الاستيلين في محلول معدن قلوي في النشادر (في الحالة السائلة)، أو عندما يتفاعل مع المعدن المسخن تتم التفاعلات التالية :

$$M + C_2H_2 \longrightarrow MHC_2 + 1/2H_2$$

$$MHC_2 + M \longrightarrow M_2C_2 + 1/2H_2$$

تسمى المركبات من نوع MHC_2 ثنائي كربون هيدرو المعدن والمركبات M_2C_2 ثنائي كربون ثنائي المعدن (استيليد acetylide)، وتحتوي المركبات الأولى على الأيون $(— C \equiv C — H)^-$ والثانية على الأيون $(C \equiv C)^=$. ويمكن تحضير المركبات Li_2C_2 و Na_2C_2 و Mg_2C_3 و Be_2C بالتفاعل المباشر بين الكربون والمعدن المسخن.

تتحلل المركبات الكربونية للمعادن القلوية والقلوية الترابية مع الماء لتعطي هيدروكسيد المعدن ومركب هيدروكربون، فمثلا :

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \longrightarrow C_3H_4 + 2Mg(OH)_2$$

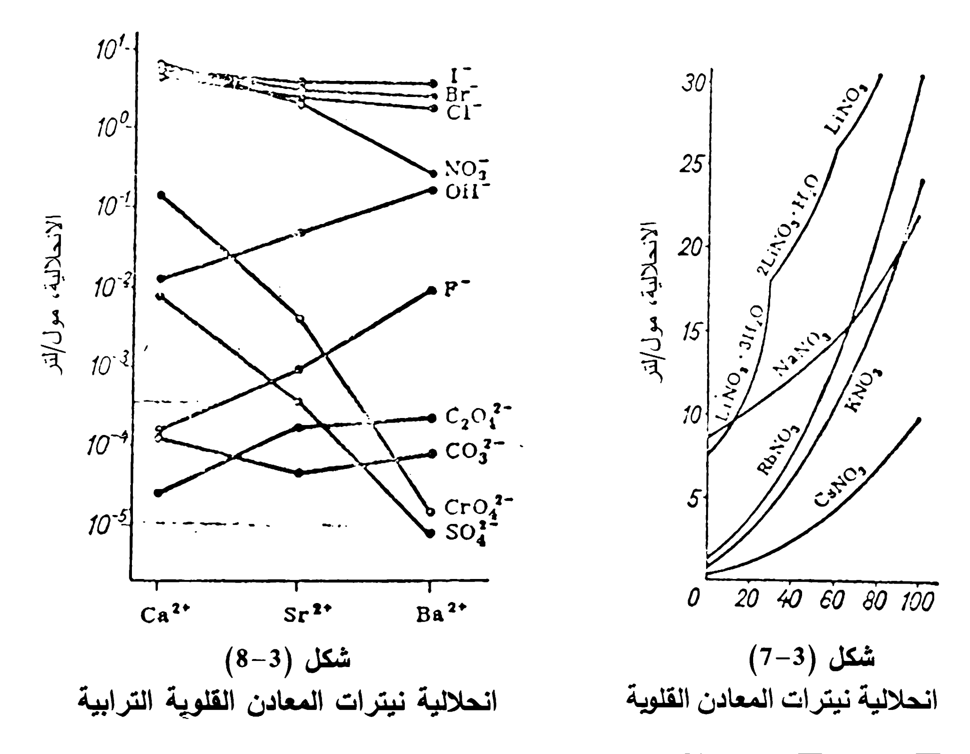
$$Be_2C + 4H_2O \longrightarrow CH_4 + 2Be(OH)_2$$

تتميز مركبات الكربون للمعادن القلوية والقلوية الترابية بسلوك مشابه للمواد الأيونية الصلبة. فهي بلورات لا لون لها وغير ناقلة للكهرباء في درجة الحرارة العادية.

3-6 ـ الأملاح الأخرى لعناصر مجموعة s

3-6-1 ـ أملاح النيترات

تتميز أملاح نيترات المعادن القلوية والقلوية الترابية بسهولة انحلالها في الماء كما هو مبين في الشكلين (3-7) و (3-8) على التوالي :



شكل (3-7)
انحلالية نيترات المعادن القلوية

شكل (3-8)
انحلالية نيترات المعادن القلوية الترابية

الملح	LiO_3	$NaNO_3$	KNO_3	$RbNO_3$	$CsNO_3$	$Mg(NO_3)_2$ $2H_2O$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$
نقطة الانصهار، °م	264	306,8	334	310	414	129	561	570	592

وتعتبر المركبات KNO_3، $NaNO_3$، $Ca(NO_3)_2$ من أهم الأملاح من الناحية التطبيقية، إذ تستعمل كأسمدة نيتروجينية.

3-6-2 ـ أملاح الكبريتات

يمكن تقسيم كبريتات المعادن القلوية إلى مجموعتين تحتوي الأولى على أيون كبريتات الهيدروجين (HSO_4^-) والثانية على أيون الكبريتات ($SO_4^=$)، وتنحل مركبات كلتا المجموعتين بسهولة في الماء. تستعمل الأملاح K_2SO_4 و Na_2SO_4 خاصة في صناعة الزجاج.

ويستخدم المركب $Na_2SO_4 . 10 H_2O$، ملح غلوبر Glauber كمسهِّل في الصيدلة. وتعد أملاح كبريتات الكالسيوم والسترونسيوم والباريوم ضعيفة الانحلال في الماء، ويتناقص انحلالها بانتظام من الكالسيوم إلى الباريوم :

	$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$
مول/لتر في 298 كلفن	$2,3\times10^{-6}$	$1,4\times10^{-4}$	$1,7\times10^{-3}$

تستعمل كبريتات الباريوم في تصوير الجهاز الهضمي لأن أيونات الباريوم غير شفافة بالنسبة للأشعة السينية نظرا لارتفاع كثافة الالكترونات (54 إلكترونا) حول حجمها الصغير.

تتبلور كبريتات السيزيوم والباريوم على شكل أملاح لامائية أما بالنسبة لملح كبريتات الكالسيوم فهو لا مائي في درجات حرارة أعلى من 66°م، وفي درجات حرارة أخفض من 66°م يترسب ملح كبريتات الكالسيوم المتبلور مع جزيء ماء ويدعى بالجص ($CaSO_4.2H_2O$) وبتسخينه إلى درجة حرارة 150°م يفقد الجص جزءا من ماء تبلوره متحولا إلى $CaSO_4.1/2H_2O$ الذي له أهمية كبيرة من الناحية التطبيقية إذ يستعمل بكميات كبيرة في البناء.

3-6-3 ـ أملاح الكربونات

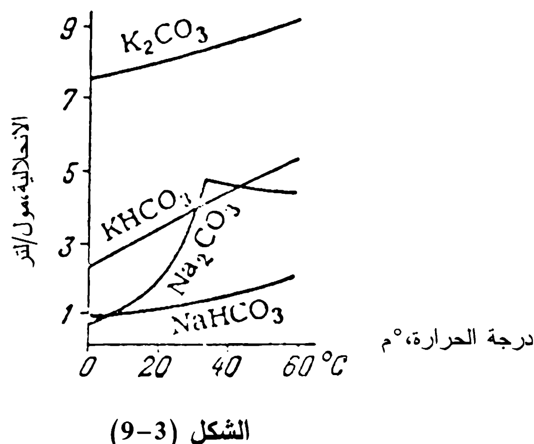
يتفاعل حمض الكربون (H_2CO_3) مع المعادن القلوية ويتشكل نوعان من الأملاح : الأملاح الحمضية $MHCO_3$ والأملاح المعتدلة M_2CO_3.

تعرف جميع أملاح الكربونات الحمضية لكل المعادن القلوية باستثناء الليثيوم. تترسب هذه الأملاح بدون ماء تبلور. يزداد ثبات أملاح الكربونات الحمضية $MHCO_3$ بالنسبة للحرارة من الصوديوم ($Na\ HCO_3$) إلى السيزيوم ($CsHCO_3$) وعند تسخينها تتحول إلى أملاح الكربونات M_2CO_3 :

$$2MHCO_3 \xrightarrow{\triangle} M_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

تذوب أملاح الكربونات الحمضية للمعادن القلوية، عدا كربونات الصوديوم الحمضية، بسهولة في الماء وينتج عن ذلك محلول ضعيف القاعدية، وتذوب أملاح الكربونات للمعادن القلوية، باستثناء الليثيوم، بسهولة في الماء وتعطي محلولا قوي القاعدية.

يبين الشكل (3-9) مقارنة بين تغيرات الانحلالية في الماء للأملاح $MHCO_3$ و M_2CO_3.



الشكل (3–9)

مقارنة بين تغيرات الانحلالية في الماء للأملاح $MHCO_2$ و M_2CO_3

يعد كربونات الصوديوم أهم أملاح الكربونات القلوية إذ يستعمل كمادة أساسية في صناعة الزجاج والصابون ومواد التنظيف والورق والنسيج وصناعة المواد الكيميائية المختلفة.

توجد كربونات الصوديوم في الطبيعة بصورة حرة، كما تستخرج من النباتات البحرية.

ظهرت أول طريقة لتحضير هذا المركب على يد لوبلان Le Blanc (1791) حسب التفاعلات التالية :

$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2\,CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 \longrightarrow CaS + Na_2CO_3$$

يجرى هذا التفاعل بتسخين مزيج من كبريتات الصوديوم والكربون وكربونات الكالسيوم في درجة حرارة عالية 1000°م.

ويفصل كربونات الصوديوم عن كبريتيد الكالسيوم بمعالجة الخليط المصهور بالماء، فيذوب كربونات الصوديوم سهل الانحلال ويبقى كبريتيد الكالسيوم راسبا. استمر استعمال طريقة لوبلان حتى سنة 1870 عندما ظهرت طريقة سولفي Solvay والتي تعتبر الطريقة الوحيدة المستعملة حاليا لتحضير كربونات الصوديوم.

تعتمد طريقة سولفي على المراحل التالية :

- يحضّر محلول مشبع لملح الصوديوم ($NaCl + H_2O$)

- يمرر غاز النشادر في المحلول حتى مرحلة الاشباع بحيث يتم الحصول على المزيج ($NaCl + H_2O + NH_3$)
- يمرر غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 فيتم عند ذلك التفاعل التالي :

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow (NH_4)HCO_3$$

ثم يتفاعل كربونات الأمونيوم الحمضي مع NaCl وفق المعادلة :

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl \longrightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

- يتم فصل $NaHCO_3$ المترسب بالترشيح.
- يجفف $NaHCO_3$ ثم يسخن حيث يتفكك مشكّلا كربونات الصوديوم وفق المعادلة التالية :

$$2NaHCO_3 \xrightarrow[300°م]{\triangle} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

ويمكن إعادة استعمال غاز ثنائي أوكسيد الكربون ليتفاعل مع المحلول الملحي المشبع بالنشادر.

تمتاز طريقة سولفي بأنها تستعمل مواد أولية متوفرة بكثرة ورخيصة الثمن كما أنها لا تتطلب طاقة كبيرة.

أما كربونات المعادن القلوية الترابية فضعيفة الذوبان في الماء وتتفكك بالتسخين حسب المعالة :

$$M'CO_3 \longrightarrow M'O + CO_2$$

يزداد ثبات مركبات الكربونات لعائلة القلويات الترابية بالنسبة للحرارة من الكالسيوم إلى الباريوم. يتفكك كربونات الكالسيوم في درجة حرارة تناهز 900°م ليعطي الكلس الحي (الجير) CaO) وثنائي أوكسيد الكربون :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad \triangle H = 180 \text{ k Joule}$$

يتغير ضغط ثنائي أوكسيد الكربون عند التوازن، بتغير درجة الحرارة حسب القيم التالية :

درجة الحرارة، °م	500	600	650	700	750	800	850	897
P_{CO_2}، مم Hg	0,4	1,8	6,9	22,2	63	167	372	760

يعتبر كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ أهم مركب من هذه المجموعة في الصناعة فهو يسمى أيضا الكلس ويستعمل في تحضير عدة مواد بناء كالجير والاسمنت. ويدخل مسحوق كربونات الكالسيوم أيضا في تركيب بعض المواد الصالحة للصقل.

تعرف للمعادن القلوية الترابية بالاضافة إلى أملاح الكربونات، أملاح كربونات حمضية $M'(HCO_3)_2$ لا توجد إلا في المحاليل. ولهذه الأملاح أهمية بالغة في مجال كيمياء الكالسيوم والسترونسيوم والباريوم. تتكون هذه الأملاح عند تفاعل غاز ثنائي أوكسيد الكربون المنحل في الماء مع أملاح الكربونات من نوع $M'CO_3$:

$$M'CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow M'(HCO_3)_2$$

تحتوي بعض المياه الطبيعية (وبالاخص مياه البحار والآبار والأنهار) على أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم مما يجعلها غير صالحة للغسل وتسمى بالمياه العسرة.

3-6-4 ـ أملاح الفوسفات

يوجد فوسفات الكالسيوم الذي يعتبر أهم مركبات الفوسفات للمعادن القلوية الترابية في أنواع عديدة نذكر منها : ثنائي هيدرو فوسفات الكالسيوم $Ca(H_2PO_4)_2$، هيدرو فوسفات الكالسيوم $CaHPO_4$ وفوسفات الكالسيوم $Ca(PO_4)_2$ ضعيفة الانحلال. تعامل الأخيرة بـ H_2SO_4 لتحويلها إلى فوسفات حمضية $Ca(H_2PO_4)_2$ تستعمل كسماد.

3-6-5 ـ هيدروكسيدات المعادن القلوية والقلوية الترابية

إن هيدروكسيدات المعادن القلوية $M(OH)$ مركبات عديمة اللون، ممتصة للماء، وتؤثر في المعادن، كما أنها تتميز بانحلالية عالية في الماء وفي الكحول.

تعتبر هذه الهيدروكسيدات من أقوى القواعد المعروفة إذ أنها تتأين في الماء بدرجة تفوق فيها كل هيدروكسيدات المعادن الأخرى.

ويبين الجدول (3-10) بعض خواص هيدروكسيدات المعادن القلوية.

المركب / الخاصة	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
الكثافة،	2,5	2,1	2,0	3,2	3,7
نقطة الانصهار، °م	450	328	360	300	275
حرارة التشكل كيلو جول/مول	-484,7	-426,3	-424,7	-418,4	-417,1
الانحلالية في الماء، مول/لتر في الدرجة 15°م	5,3	26,4	19,1	17,9	25,8

الجدول (3-10)

بعض الخواص الفيزيائية لهيدروكسيدات المعادن القلوية

إن هيدروكسيدات المعادن القلوية ثابتة جدا بالنسبة للحرارة، فهي لا تتفكك حتى في درجات غليانها ($NaOH$: 1388°م و KOH : 1324°م) باستثناء هيدروكسيد الليثيوم الذي يتخلى عن مائه ابتداء من 600°م.

يتأثر جلد الانسان عند لمس القواعد القلوية وينتج عن ذلك انتفاخ واحتراق عميق مؤلم ولذلك يجب الغسل بالماء الوافر عند وقوع الحوادث التي تنشأ عن هيدروكسيدات المعادن القلوية والقلوية الترابية.

يستخدم هيدروكسيد الصوديوم المعروف باسم الصودا الكاوية، وهو جسم صلب أبيض على شكل قضبان أو على شكل حبوب، بكثرة في عدة مجالات صناعية. فهو مادة أولية لصناعة الصابون والنسيج الاصطناعي والألومنيوم. يحضر هذا المركب بالتحليل الكهربائي لمحاليل ملح الطعام ($NaCl$). ويحضر هيدروكسيد البوتاسيوم بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد البوتاسيوم ويشبه في خواصه الصودا الكاوية ولكنه أقل استعمالا منها نظرا لغلاء ثمنه ومع ذلك فهو يستعمل في صناعة الصابون اللين وفي المخابر.

تتفاعل أكاسيد المعادن القلوية الترابية $M'O$ بشدة مع الماء لتكون هيدروكسيدات من نوع $M'(OH)_2$ وهي مركبات صلبة وبيضاء، فمثلا يعطي الكلس الحي مع الماء الكلس المطفأ أو هيدروكسيد الكالسيوم) وتنطلق كمية كبيرة من الحرارة :

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \quad \triangle H = -67{,}2 \text{ k.Joule}$$

تتميز هيدروكسيدات المعادن القلوية الترابية بانحلالية ضعيفة نسبيا في الماء :

المركب	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
الانحلالية،مول/لتر بدرجة 20°م	8×10^{-6}	5×10^{-4}	2×10^{-2}	7×10^{-2}	2×10^{-1}

وتجدر الملاحظة إلى أن هذه الانحلالية تتناقص بارتفاع درجة الحرارة.

لهيدروكسيدات المعادن القلوية الترابية صفات قاعدية تبدو أكثر وضوحا في حالة هيدروكسيد الباريوم. ويمكن نزع الماء من هيدروكسيدات المعادن القلوية الترابية بالتسخين على عكس هيدروكسيدات المعادن القلوية. تعتبر هيدروكسيدات الكالسيوم أكثر هيدروكسيدات المعادن القلوية الترابية استعمالا في الصناعة نظرا لرخص المادة الأولية المستعملة لتحضيرها (الكلس) ومن استعمالاتها نذكر صناعة السكر وتحضير النشادر وطلاء البناء. وتستعمل محاليل هيدروكسيد الباريوم ككاشف لغاز ثنائي أوكسيد الكربون.

3-7 ـ محاليل المعادن القلوية والقلوية الترابية في الأمونيا السائلة

تذوب المعادن القلوية والقلوية الترابية في الأمونيا السائلة مشكلة محاليل زرقاء فاتحة. يصبح لون المحلول أزرق داكن بإضافة المعدن له وعندما يبلغ تركيز المعدن في الأمونيا قيمة معينة يظهر في النظام طور جديد برونزي اللون.

يتصف كل من الطورين (الأزرق والبرونزي) بناقلية للكهرباء وزيادة على ذلك تتصف المحاليل الممددة (ذات اللون الأزرق) بمغناطيسية طردية.

يمكن تفسير هذا السلوك بتأين المعدن في الأمونيا السائلة بحيث تتشكل الأيونات $M^{I}(NH_3)_y^+$ و $M^{II}(NH_3)_y^{2+}$ وإلكترونات مستحلة (solvated electrons) بالأمونيا، أي : $e\,(NH_3)_x^-$

$$M^{I}(s) + (x+y)\,NH_3 \longrightarrow M\,(NH_3)_y^+ + e\,(NH_3)_x^-$$

$$M^{II}(s) + (2x+y)\,NH_3 \longrightarrow M\,(NH_3)_y^{2+} + 2e\,(NH_3)_x^-$$

وتجدر الملاحظة إلى أنه لم تحدد بوضوح كيفية ترابط الالكترون بجزيئات الأمونيا.

تستعمل محاليل المعادن القلوية والقلوية الترابية في الأمونيا السائلة أو في بعض الأمينات (amins) في الكيمياء التحضيرية المعدنية والعضوية وتعتبر تلك المحاليل عوامل اختزال ذات صفة انتقائية.

3-8 ـ بعض أوجه التشابه بين الليثيوم والمغنيزيوم

يتبيّن من دراسة المعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية أن هناك تشابها ملحوظا في السلوك الكيميائي لكل من الليثيوم والمغنيزيوم : فكلاهما يحترق في جو من الأوكسيجين ليعطي الأوكسيد العادي المقابل له (أي Li_2O و MgO) بدون تكوين أكاسيد عالية. ومن الملاحظ أيضا الثبات المميز لأملاح الليثيوم والمغنيزيوم المشتقة من الحموض الأوكسيجينية وتطابق كيفية تفككها عند التسخين. من ذلك مثلا التفاعلان :

$$2Li\,NO_3 \rightleftharpoons Li_3O + N_2O_4 + 1/2O_2$$

$$Mg(NO_3)_2 \rightleftharpoons MgO + N_2O_4 + 1/2O_2$$

وهذا على عكس أملاح النيترات الأخرى لمعادن المجموعة s والتي تتفكك وفقا للمعادلة العامة :

$$MNO_3 \longrightarrow MNO_2 + 1/2O_2$$

يتميه كل من Li^+ و Mg^{2+} بصفة أشد بالمقارنة مع أيونات بقية المعادن القلوية والقلوية الترابية باستثناء البيريليوم، كما أن لأملاح هذين العنصرين انحلالية متقاربة في الماء بصفة عامة. تذوب معظم هذه الأملاح بسهولة سوى أملاح الكربونات والفوسفات لكلا المعدنين. وتتشابه الأملاح الهاليدية لليثيوم والمغنيزيوم من حيث انحلالها في المحلات العضوية كالكحول.

ويتميز الليثيوم والمغنيزيوم أيضا عن المعادن الأثقل منها في مجموعتيهما، بقدرة أيوناتها على تشكيل معقدات مع اللواقط النيتروجينية في الأمونيا أو في الأمينات.

مسائـل وتمـاريــن

1–3 تعطي المعادن القلوية أيونات M^+. اذكر أيونات M'^+ أخرى ناتجة عن عناصر غير قلوية.
قارن بين خواص المركبات المحتوية على M^+ وخواص المركبات المحتوية على M'^+.

2–3 قارن بين الخواص الكيميائية للمعادن القلوية وللمعادن القلوية الترابية.

3–3 تتصف المعادن القلوية والقلوية الترابية بسهولة تخليها عن الالكترونات s أعط أدلة عن هذا السلوك.

4–3 تتناقص حرارة تشكل فلوريدات المعادن القلوية من الليثيوم إلى السيزيوم بينما تزداد حرارة تشكل الهاليدات الأخرى للمعادن القلوية في نفس الاتجاه. فسر سبب ذلك.

5–3 رتب المركبات التالية، تصاعديا، حسب النسبة الأيونية للرابطة : $BeCl_2$، NaCl، $MgCl_2$، CsCl، $BaCl_2$.

6–3 فسِّر بالاعتماد على الجدول (3–6) ما يلي :
أ – سبب ازدياد حجم الأيون بازدياد العدد الذري بالنسبة لمجموعتي المعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية.
ب – سبب تقلص الحجم في نفس الدور علما أن $r_{B^{3+}} = 0,20$ Å و $r_{Al^{3+}}$ 0,53 Å.
ج – اذكر من بين الأيونات القلوية والقلوية الترابية الأيون الأسهل تشكلا وكذلك الأيون الأصعب تشكلا.

7–3 علل الملاحظات التالية :
أ – يذوب كلوريد الليثيوم في المُحلاّت العضوية القطبية.
ب – لا يشكل كبريتات الليثيوم شبّا (Alum).
ج – يبلغ العدد التساندي لأيون الليثيوم 6 في بعض مركباته البلورية.

8–3 ما هو سلوك المعادن القلوية تجاه الأوكسيجين، النيتروجين، البروم والأمونيا السائلة ؟

9–3 اذكر الخطوط العامّة واكتب التفاعلات الكيميائية لتحضير كربونات الصوديوم بطريقة سولفي (Solvey process).

10–3 اذكر طريقة لتحضير هيدروكسيد الصوديوم مع بيان بعض استعمالاته في الصناعة.

الفصل الرابع

العناصر p

مجموعة البور

1-4 ـ مقدمـــة

تتميز العناصر p بتركيب إلكتروني خارجي رمزه ns^2np^x. وتنقسم هذه العناصر إلى ست مجموعات توافق الامتلاء التدريجي للطبقة الثانوية الخارجية p كما هو مبين في الجدول (4-1).

	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
p^x / n	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
2	B	C	N	O	F	Ne
3	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

الجدول (4-1)
العنـاصـــر p

تحتوي هذه المجموعات العناصر اللامعدنية جميعُها والغازات النادرة، وبعض العناصر المعدنية. يجسم الخط المتدرج في الجدول السابق الانتقال من الخاصة المعدنية إلى الخاصة اللامعدنية.

تتناقص الصفة المعدنية تدريجيا من اليسار إلى اليمين عبر الدور نفسه في الجدول الدوري. وقد يبدو من المستحسن اعتبار العناصر الموجودة مباشرة إلى يمين الخط المتدرج عناصر شبه معدنية.

إن أوضح مميزات المعادن من الناحية الفيزيائية هي البريق والتوصيل العالي للحرارة والكهرباء، أما من الناحية الكيميائية فهي تتميز بتشكيل أكاسيد وهيدروكسيدات ذات صفة امفوتيرية (amphoteric) أو قاعدية.

تتميز عناصر الدور الأول في مجموعة p عن بقية العناصر في المجموعة بخاصيتين : 1 ـ الازدياد الكبير في الحجم عند الانتقال من العنصر الأول إلى العنصر الذي يقع تحته في المجموعة نفسها. 2 ـ إن الطبقة التكافؤية (Valency shells) لعناصر الدور الأول تكتمل بإشباع الطبقة الرئيسية $n = 2$ على عكس بقية العناصر p في الأدوار الأخرى التي يمكن لها استخدام الطبقة الثانوية d لتشكيل روابط إضافية.

إن التركيب الالكتروني للطبقة الخارجية لعناصر الدور الأولى (الدور الثاني بالنسبة للجدول الدوري) هو من نوع $2s^2\ 2p^x$ وتتبعها مباشرة في سويات الطاقة الطبقة الثانوية 3s ، إلا أن الفرق في الطاقة بين المستويين 2p و 3s كبير إلى حد استحالة استخدام الأفلاك 3s في هذه العناصر لتشكيل روابط إضافية. ولهذا السبب يكون العدد التساندي أربعة فقط. أما عناصر الدور الثاني فلها تركيب إلكتروني من نوع $3s^2\ 3p^x$. ويمكن أن يتم إشباع الطبقة التكافؤية لهذه العناصر باستخدام الأفلاك 3d، مما يمكنها من تشكيل أكثر من أربع روابط فيمكن للألومينيوم، مثلا، أن يشكل الأيون المعقد AlF_6^{3-}p في حين يشكل البور الأيون المعقد BF_4^-.

يمكن لعناصر الدور الأول من مجموعات العناصر p ، نظرا لصغر حجمها، أن تشكل روابط من النوع π (π bonds) بينما تختفي هذه الظاهرة في بقية أدوار العناصر p وذلك لكبر حجمها الذي يمنع ذراتها من التداخل (overlap) بصورة كافية لتشكيل روابط متعددة.

2-4 ـ مجموعة البور

تضم هذه المجموعة البور والألومينيوم والغاليوم والاينديوم والثاليوم. ويبين الجدول (2-4) عناصر هذه المجموعة وتركيبها الالكتروني.

اسم العنصر	الرمز	العدد الذري	التركيب الالكتروني
البور	B	5	$[He]\ 2s^2\ 2p^1$
الألومينيوم	Al	13	$[Ne]\ 3s^2\ 3p^1$
الغاليوم	Ga	31	$[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$
الاينديوم	In	49	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$
الثاليوم	Tl	81	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$

الجدول (2-4)
عناصر مجموعة البور وتركيبها الالكتروني

يتضح من التركيب الالكتروني لهذه العناصر(ns^2np^1) أنها تتمتع بدرجة أكسدة عظمى (+3) إلا أن درجة التأكسد (+1) ممكنة بالنسبة للغاليوم والاينديوم والثاليوم ويزداد ثباتها من الغاليوم إلى الثاليوم.

وندرج في الجدول (4-3) الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة البور. تتناقص الكهرسلبية من البور إلى الألومينيوم ثم ترتفع تدريجيا بازدياد العدد الذري. ويتناقض هذا السلوك مع التغير الطبيعي الذي تتناقص فيه الكهرسلبية بازدياد العدد الذري في المجموعة نفسها يفسر ذلك بأن الالكترون np^1 في عنصري البور والألومنيوم يأتي مباشرة بعد إلكترون الطبقة الثانوية ns^2 أما بالنسبة للعناصر الباقية فيأتي الالكترون np^1 بعد إلكترونات الطبقة الثانية $(n-1)d^{10}$ مباشرة ويزيد هذا في قوة جذب النواة للالكترونات مما يؤدي إلى ارتفاع الكهرسلبية (من 1,5 إلى 1,8).

الخاصية الفيزيائية / العنصر	B	Al	Ga	In	Tl
الكثافة	2,3	2,7	5,9	7,3	11,8
نقطة الانصهار، °م	2300	660	29,8	157	303
نقطة الغليان، °م	2550	2450	2237	2000	1457
كمون المسرى E_0، فولط M^{3+}/M	– 0,76	– 1,67	– 0,52	– 0,34	+ 0,72
الكهرسلبية	2	1,5	1,6	1,7	1,8
طاقة التأين eV الأول	8,30	5,98	6,00	5,79	6,11
طاقة التأين eV الثاني	25,15	18,82	20,43	18,79	20,32
طاقة التأين eV الثالث	37,92	28,44	30,60	27,90	29,70
طاقة التأين eV الرابع	259,30	119,96	63,80	57,80	50,50
نصف القطر الذري، (Å)	0,98	1,43	1,41	1,66	1,71
نصف القطر التساهمي، (Å)	0,82	1,18	1,26	1,44	1,48
نصف القطر الأيوني، (Å)	(3+)0,20	(3+)0,50	(1+)1,43 (3+)0,62	(1+)1,32 (3+)0,81	(1+)1,40 (3+)0,95
الناقلة للكهرباء (1 = Hg)	–	34	2	11	5

الجدول (4-3)
الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة البور

يختلف عنصر البور بخاصياته الفيزيائية عن باقي عناصر مجموعته فله نصف قطر ذري صغير بعكس باقي عناصر المجموعة وينتج عن ذلك صعوبة تأينه (eV 8,30) وميله إلى تشكيل روابط تساهمية مع العناصر الأكثر كهرسلبية منه وهذا أيضا يمنعه من تشكيل روابط معدنية.

وللبور نقطة انصهار عالية بالمقارنة مع نقاط انصهار بقية عناصر مجموعته. يمكن تفسير هذا الفرق في درجات الانصهار بالاعتماد على الاختلاف في البنية البلورية لهذه العناصر. فالبور له بنية تساهمية (أو تكافئية) مثل الماس والسيليكون ويمكن اعتباره في الحالة الصلبة كجزيء تساهمي ضخم. أما العناصر الأخرى، باستثناء الغاليوم، فلها بنية معدنية.

يوجد الغاليوم على شكل جزيئات ثنائية الذرات ولذلك يمكن اعتبار بنية هذا العنصر، في الحالة الصلبة، من النوع الجزيئي. ويعتقد أن الغاليوم، في الحالة السائلة يوجد على شكل جزيئات ثنائية الذرة (Ga—Ga) فيتم انصهاره بالتفكيك البسيط للبنية شبه الجزيئية لهذا العنصر مما يجعل درجة انصهاره منخفضة بشكل ملحوظ (29,8°م).

ونورد في الجدول (4-4) نوع الشبكة البلورية والأبعاد ما بين الذرات والاعداد التساندية لعناصر عائلة البور.

العنصر	نوع الشبكة	(الاعداد التساندية) والمسافة بين النوى، (Å)
B	سداسي	
Al	مكعب ممركز الوجوه	(12) 2,86
Ga	معيّن مستتيم	(2) 2,79؛ (2) 2,73؛ (2) 2,70؛ (1) 2,44
In	رباعـي	(8) 3,36؛ (4) 3,24
Tl	سداسي	(12) 3,40

الجدول (4-4)

نوع الشبكة البلورية والمسافات بين النوى والاعداد التساندية لعناصر فصيلة البور

3-4 ـ وجود عناصر مجموعة البور في الطبيعة

تتفاوت وفرة عناصر فصيلة البور بشكل ملحوظ في الطبيعة، ويبين الجدول (4-5) وفرة هذه العناصر وأهم خاماتها في الطبيعة.

العنصر	الوفرة في القشرة الأرضية، %	الخـامـات
B	5×10^{-3}	البوراكس $Na_2 B_4 O_7 . 10 H_2O$ حمض البور $H_3 BO_3$ الكوليمانيت $Ca_2 B_6 O_{11} . 5 H_2O$ الأشاريت $Mg H B O_3$
Al	8	البوكسيت $Al_2 O_3 xH_2O$ الكريوليت $Na_3 Al F_6$
Ga	10^{-3}	توجد على شكل شوائب في خامات معادن أخرى، خاصة الزنك
In	10^{-5}	
Tl	10^{-6}	

جدول (4-5)
وفرة عناصر مجموعة البور في الطبيعة

4-4 ـ البـور

يعرف للبور نظيران وهما ^{10}B (% 19,6) و ^{11}B (% 80,4). ويكون البور على شكلين أحدهما بلوري والثاني غير بلوري.

يحضر البور غير البلوري من البوراكس $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$ الذي يحول إلى أوكسيد البور أكممية حسب التفاعل :

$$B_2O_7 + H^+ \xrightarrow{\text{ماء}} 2\, B_2\, O_3\, .\, xH_2O$$

ثم يتخلى المركب (B_2O_3 , xH_2O) عن مائه بالتسخين معطيا أوكسيد البور B_2O_3 الذي يختزل بالمغنيزيوم في درجة حرارة عالية :

$$B_2O_3 + 3\,Mg \longrightarrow 3\,MgO + 2B$$

يكون البور المحضر بهذه الطريقة على شكل مسحوق بنّي اللون له فعالية كبيرة نظرا لكبر مساحة سطحه الفعال.

يستعمل البور غير البلوري على نطاق واسع في صناعة الفولاذ المقاوم للكسر وفي صناعة المفاعلات النووية.

تعرف للبور في الحالة البلورية ثلاثة أشكال متغايرة البنية (allotropic form) (α معيني، β معيني مستقيم، رباعي). يحضر البور البلوري باختزال يوديد البور III BI_3 أو بروميد البور III أو أوكسيد البور B_2O_3 وذلك باستعمال حافز باختلاف مناسب في كل حالة. البور البلوري أسود اللون، وهو قليل الفاعلية في الشروط العادية.

4-5 ـ الخواص الكيميائية للبور

البور خامل كيميائيا في الشروط العادية لكنه يتفاعل بارتفاع درجة الحرارة مع الأوكسيجين والكلور والبروم والكبريت والنيتروجين. يلعب البور دور عامل اختزال فعال عندما يسخن إلى درجة حرارة مرتفعة جدا، فهو يُحرر عناصر الفوسفور والكربون والسيليكون من أكاسيدها المعروفة بثباتها الشديد.

لا يتفاعل البور مع الماء أو الهواء في الشروط العادية كما أنه لا يتفاعل مع الحموض المعروفة باستثناء حمض النيتروجين V الساخن والمركز الذي يحوله تدريجيا إلى حمض أورتو البور III H_3BO_3 (ثلاثي أوكسيد بورات الهيدروجين)

$$B + 3\,HNO_3 \longrightarrow H_3BO_3 + 3\,NO_2$$

والبور ثلاثي التكافؤ في مركباته الثابتة جميعها.

4-5-1 ـ تفاعل البور مع الأوكسيجين

أ ـ الأكاسيد

تعتبر المركبات الأوكسيجينية للبور من أهم مركباته. فهو يتحد مع أوكسيجين الهواء في درجة حرارة تناهز °700م مشكلا ثلاثي أوكسي ثنائي البور والذي يعرف عادة بأوكسيد البور :

$$4\,B + 3\,O_2 \xrightarrow{700^\circ} 2\,B_2O_3$$

كما يمكن تحضير هذا الأوكسيد بتسخين حمض أورتو البور (III) orthoboric acid إلى الدرجة الحمراء :

$$H_3BO_3 \xrightarrow{155°م} HBO_2 \xrightarrow{انصهار} B_2O_3$$

الأوكسيد B_2O_3 أكسيد مذبذب وله صفة حمضية ضعيفة ويشكل مع الأكاسيد المعدنية أملاحا لميتا حمض البور (III) (metaboric acid) :

$$CaO + Be\ O_3 \longrightarrow Cu\ (BO_2)_2$$

وللاوكسيد B_2O_3 حالتان صلبتان : زجاجية (glassy form) وبلورية (Crystalline form). تتمثل الحالة الزجاجية في سلسلة من وحدات على شكل مثلث مستوى BO_3 تحتل ذرات الأوكسيجين رؤوسه والبور مركزه. وترتبط هذه الوحدات ببعضها بذرات الأوكسيجين كما هو مبين في الشكل التالي :

وتتألف الحالة البلورية من وحدات BO_4 لها شكل رباعيات وجوه متسلسلة.

ويعرف للبور أوكسيد من نوع BO يحضر بتسخين حمض بوريد (II) رباعي الهيدروجين $H_4B_2O_4$ بدرجة حرارة 250°م وضغط 1 مم زئبق.

ب ـ الحمــوض

يتميه أوكسيد البور B_2O_3 ليعطي الحموض التالية :

$B_2O_3\ .\ H_2O$ أو HBO_2 حمض ثنائي أوكسي بورات الهيدروجين
أو ميتا حمض البور III (meta boricacid)

$B_2O_3\ .\ 2H_2O$ أو $H_4B_2O_5$ حمض خماسي أوكسي بورات رباعي الهيدروجين
(Pyroboric acid)

$B_2O_3\ .\ 3H_2O$ أو H_3BO_3 حمض ثلاثي أوكسي بورات الهيدروجين
أو أورثو حمض البور (III) (ortho boric acid).

$2B_2O_3\ .\ H_2O$ أو $H_2B_4O_7$ الذي لم يعزل بعد.

تحضر الأملاح المشتقة من الحمض $H_2B_4O_7$ بتعديل (neutralization) الحمض H_3BO_3 بالقواعد، فمثلا :

$$4H_3BO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

ويعرف الملح $Na_2B_4O_7$ بالبوراكس.

وبزيادة كمية القاعدة المتفاعلة تتحول أملاح الحمض $H_2B_4O_7$ (مثل $Na_2B_4O_7$) إلى أملاح ميتا حمض البور (III) HBO_2 :

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \longrightarrow 4Na\,BO_2 + H_2O$$

وتتحول أملاح الحمض $H_2B_4O_7$ بتأثير الحموض القوية إلى أورثو حمض البور (III)، فمثلا :

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + Na_2\,SO_4$$

يوجد هذا الحمض على شكل بلورات بيضاء اللون، وتتكون هذه البلورات من وحدات $B(OH)_3$ مرتبطة ببعضها بروابط هيدروجينية وفق الشكل التالي

وهو حمض ضعيف جدا، وثوابته الحمضية : $K_1 = 6\times10^{-10}$ و $K_2 = 2\times10^{-13}$ و $K_3 = 2\times10^{-14}$. وهو ضعيف الانحلال في الماء البارد ويزداد انحلاله بارتفاع درجة الحرارة. ويستعمل كمادة معقمة وحافظة للأطعمة. كما أنه يستخدم لتحضير بورات الصوديوم (البوراكس) الذي يستعمل في الصناعة بكثرة (تحضير الخزف والزجاج وفي عملية اللحام وفي وقاية الخشب من الحشرات وكذلك في معالجة المياه).

2-5-4 ـ تفاعل البور مع الكبريت

يتفاعل البور المسخن مع بخار الكبريت ويشكل ثلاثي كبريت ثنائي البور B_2S_3

$$2B + 3S \xrightarrow{\triangle} B_2S_3$$

يتفكك هذا الملح بالماء ويعطي الحمض H_3BO_3 وكبريت الهيدروجين

$$B_2S_3 + 6H_2O \longrightarrow 2B(OH)_3 + 3H_2S$$

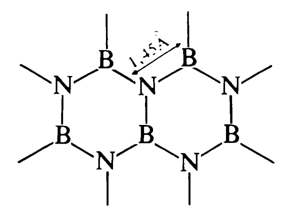
4-5-3 ـ تفاعل البور مع النيتروجين

يتحدد البور مع النيتروجين في درجة حرارة تفوق 1200°م ويشكل نيتريد البور BN. يمكن تحضير هذا المركب حسب التفاعل التالي :

$$B_2O_3 + 3C + N_2 \longrightarrow 2BN + 3CO$$

وهو على شكل مسحوق أبيض ينصهر بدرجة حرارة تناهز 3000°م.

لنيتريد البور بنية بلورية مماثلة لبنية الغرافيت ويبين الشكل (4-1) توزيع الذرات في الطبقة الواحدة. والمسافة بين طبقتين تساوي 3,34 Å



الشكل (4-1)
توزيع ذرات البور والنيتروجين في الطبقة الواحدة من بنية نيتريد البور

وإذا عُرِّض نيتريد البور إلى ضغط عال جدا ودرجة حرارة مرتفعة يصبح قاسيا جدا وتصبح بنيته كبنية الماس.

4-5-4 ـ تفاعل البور مع الكربون

ينتج كربون رباعي البور B_4C من تفاعل مزيج من البور أو من أوكسيد البور B_2O_3 مع الكربون في درجة حرارة مرتفعة. وهو على شكل بلورات سوداء لامعة قساوتها قريبة من قساوة الماس وله درجة انصهار عالية.

4-5-5 ـ تفاعل البور مع الهالوجينات

يتفاعل البور مع الهالوجينات بالتسخين ويشكل مركبات لا لون لها صيغتها BX_3. يبين الجدول (4-6) بعض الخواص الفيزيائية لهاليدات البور.

الخاصة / المركب	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
نقطة الانصهار، °م	129 -	108 -	47 -	43
نقطة الغليان، °م	101 -	18	91	210
طاقة الرابطة B—X كيلو جول/مول	644	444	368	272

الجدول (4-6)
بعض الخواص الفيزيائية لهاليدات البور

والجزيئات BX_3 على شكل مثلث تحتل مركزه ذرة البور والتهجين فيها من نوع sp^2.

وتتحلل هاليدات البور جميعها بالماء حسب المعادلة :

$$BX_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3\,HX$$

يمكن لهذه المركبات أن تقوم بتفاعلات ضم مع جزيئات عدة مركبات أخرى (addition reaction) فمثلا :

$$BF_3 + HF \longrightarrow H[BF_4]$$

تقوم هاليدات البور جميعها بدور آخذ للالكترونات في هذه التفاعلات حيث يأخذ الهاليد زوجا إلكترونيا يقدمه إليه الجزيء الآخر. فالمركب BF_3 وهاليدات البور الأخرى هي حموض لويس.

يتناقص الميل لتكوين المركبات المعقدة بالانتقال من BF_3 إلى BI_3 ويرجع هذا التناقص أساسا إلى تناقص طاقة الرابطة B—X من F = X إلى I = X، وإلى ازدياد حجم ذرات الهالوجين المحيطة بالبور.

4-5-6 ـ المركبات الهيدروجينية للبور

لا يتفاعل البور مباشرة مع الهيدروجين إلا أن فعل الحموض الهيدروجينية على بوريدات المعادن (بوريد المغنيزيوم أو بوريد البيريليوم) يؤدي إلى تشكيل مزيج من هيدريدات البور ذات الصيغة B_nH_m (B_4H_{10} بشكل خاص) بكميات صغيرة. يتفكك B_4H_{10}

بسرعة وينتج ثنائي البوران، B_2H_6 بالاضافة إلى عدة مركبات أخرى تكون فيها نسبة عدد ذرات الهيدروجين إلى البور أقل من ثلاثة. من هذه المركبات B_4H_{10}، و B_5H_9، B_5H_{11}، B_6H_{10}، $B_{10}H_{14}$.

إن كل المحاولات التي بذلت لتحضير BH_3 أدت إلى تشكيل B_2H_6 الذي يعتبر أهم هيدريدات البور. نذكر من بين طرق تحضير هذا المركب التفاعلين التاليين :

$$3NaBH_4 + 4\,BF_3 \longrightarrow 3Na\,BF_4 + 2\,B_2H_6$$

$$2BCl_3 + 6\,NaH \longrightarrow B_2H_6 + 6\,NaCl$$

وهيدريدات البور B_nH_m جميعها لا لون لها وتشبه في خواصها الفيزيائية المركبات الهيدروجينية للكربون والسيلكون كما هو مبين في الجدول (4-7).

Si_4H_{10}	B_4H_{10}	C_4H_{10}	Si_2H_6	B_2H_6	C_2H_6	
91 -	120 -	138 -	129 -	166 -	183 -	نقطة الانصهار، °م
107	18	0	14 -	93 -	88 -	نقطة الغليان، °م

الجدول (4-7)

نقاط الانصهار والغليان لبعض هيدريدات البور والكربون والسيليكون

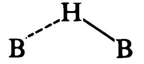
المركبات B_nH_m قليلة الثبات في الظروف العادية وتتفكك تدريجيا بتأثير الماء ويتشكل H_3BO_3 وينطلق الهيدروجين :

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 6H_2 + 2H_3BO_3$$

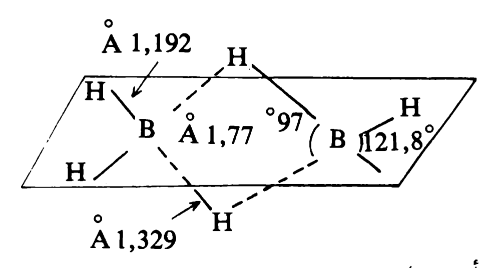
ويرافق احتراق هذه المركبات انتشار كميات كبيرة جدا من الحرارة (2023 كيلو جول/مول في حالة B_2H_6 مثلا) لذلك تستعمل كوقود لمحركات الصواريخ.

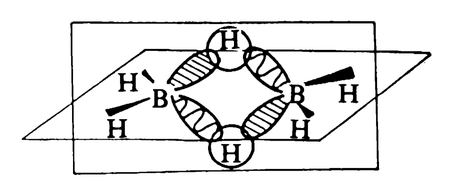
يُتوقع للبور الذي يتمتع بتكفؤ ثلاثي أن يشكل مركبات صيغها BH_3، B_2H_4، B_3H_5... الخ ولكن لا تعرف مثل هذه المركبات.

يشبه B_2H_6 في تركيبه الجزيء C_2H_6. ومع أننا نستطيع تفسير طريقة الربط في الايثان بسهولة لأن فيه أربعة عشر إلكترون تكافؤ، إلا أن من الصعب تفسير الربط في B_2H_6 الذي يحوي 12 إلكترون تكافؤ فقط. في بنية B_2H_6 تقع ستة من الذرات في مستوى واحد (B_2 و H_4) أما ذرتا الهيدروجين المتبقيتان فتقع واحدة منها فوق هذا المستوى وتقع الأخرى أسفله وتكون كل منهما رابطة تساهمية مع إحدى ذرتي البور ورابطة هيدروجينية مع ذرة البور الأخرى كما يبينه الشكل (4-2 أوب) ويشار إلى كل من الرابطتين بأنها رابطة ثلاثية المركز.



يبين الشكل (4-3) البنية الفراغية لبعض هيدريدات البور B_nH_m.





(الشكل 4-2 أ و ب)

بنية B_2H_6

1,192 Å
96,5°
121,8°
B_2H_6
1,77 A°
1,329 Å
B_4H_{10}
B_5H_9
B_5H_{11}
B_6H_{10}
B
H
$B_{10}H_{14}$

الشكل (4-3)

البنية الفراغية لبعض هيدريدات البور B_nH_m

4-6 ـ الألومينيــوم

4-6-1 ـ تحضير الألومينيوم

يحضر الألومينيوم بالتحليل الكهربائي للألومين Al_2O_3 النقي الذائب في الكربوليت ($Na_3Al\ F_6$) المصهور الذي يستعمل لتخفيض درجة انصهار الألومين. وتتم هذه العملية في خلية تحليل كهربائي بدرجة حرارة 1000°م حسب التفاعلات التالية :

$$(Al_2O_3) \rightleftharpoons (Al\ O_2)^- + AlO^+$$
$$(AlO_2)^- \rightleftharpoons AlO^+ + O^=$$
$$(AlO)^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + O^=$$

تتجه أيونات الألومينيوم إلى القطب السالب (الكاتود cathode) حيث تعدل شحناتها متحولة إلى الألومينيوم :

$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

بينما تتجه الأيونات $O^=$ إلى القطب الموجب (الآنود anode) حيث ينطلق الأوكسيجين :

$$O^= \rightleftharpoons 1/2\ O_2 + 2e^-$$

الذي يتفاعل بعد ذلك مع الكربون مطلقا CO_2.

تتكون خلية التفاعل من وعاء حديدي مغطى من الداخل بطبقة من الغرافيت الذي يقوم بدور الكاتود في عملية التحليل الكهربائي، أما الآنود فيتكون من عدة صفائح من الفحم.

يتطلب إنتاج طن واحد من هذا المعدن 500 كغ من الفحم، وطنّين من الألومين (3 أطنان بوكسيت $Al_2O_3 . 3H_2O$) و 100 كغ من الكريوليت و 000 20 كيلو واط ساعي. لذا فإن عملية استحضار الألومينيوم تستهلك طاقة كهربائية كبيرة جدا.

4-6-2 ـ الخواص الفيزيائية للألومينيوم

الألومينيوم معدن ذو لون أبيض فضي، خفيف تساوي كثافته 2,7، نقطة انصهاره 660°م ونقطة غليانه 2450°م.

يتميز الألومينيوم بسهولة التصفيح وهو ذو ناقلية جيدة للكهرباء، ولذلك يستعمل في صناعة الأسلاك الكهربائية ذات الشدة العالية وفي صناعة أواني الطبخ وهياكل النوافذ والأبواب وتغليف المواد الغذائية وعدة استعمالات أخرى.

الألومينيوم النقي لين نسبيا وقليل المتانة، ولتحسين خواصه الميكانيكية تصنع منه خلائط مع بعض المعادن الأخرى. ومن أهم هاته الخلائط نذكر الألومينيوم القاسي

(Duralumin) الذي يحتوي على 95 % من الألومينيوم و 4 % من النحاس و 0,5 % من كل من المعادن التالية : Mn، Fe و Si يقارب الألومينيوم القاسي بمتانته الفولاذ لكن أخف منه بكثير، وهو يستعمل في مجالات صناعية عديدة منها صناعة الطائرات والسيارات.

4-6-3 ـ الخواص الكيميائية للألومينيوم

الألومينيوم شديد الفعالية الكيميائية وخاصة عندما يكون على شكل مسحوق.

يلعب الألومينيوم دور عنصر مختزل قوي وكثيرا ما يستخدم لاختزال الأكاسيد المعدنية.

يتغطى الألومينيوم لدى تعرضه للهواء بغشاء رقيق جدا من أوكسيد الألومينيوم (سمكه 10^{-5} مم) يحمي المعدن من التآكل مما يجعل سطح الألومينيوم كامدا.

يحترق مسحوق الألومينيوم في الهواء بشدة ويسلك السلوك نفسه مع الكبريت.

يتفاعل الألومينيوم مع الهالوجينات وخاصة منها الكلور والبروم واليود مشكلا أملاحا هاليدية صيغتها AlX_3.

يتحد الألومينيوم مع النيتروجين أو الكربون في درجة حرارة عالية (800°م إلى 1000°م) لكن لا يتفاعل مباشرة مع الهيدروجين كما أنه لا يتأثر بالماء.

يتفاعل الألومينيوم بالتسخين مع حمض النيتروجين (V) (HNO_3) وحمض الكبريت (VI) (H_2SO_4) بتركيز متوسط، أما إذا كان التركيز عاليا فلا تأثير لهما على المعدن، ويعزى ذلك، على الأغلب، إلى تكون طبقة رقيقة من الأوكسيد تحول دون استمرار التفاعل.

يتفاعل الألومينيوم بسهولة مع القواعد القوية مثال ذلك :

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$$

يكون الأولومينيوم ثلاثي التكافؤ في مركباته الثابتة جميعها.

4-6-4 ـ أهم مركبات الألومينيوم

أ ـ المركبات الأوكسيجينية للألومينيوم

أوكسيد الألومينيوم

يحترق مسحوق الألومينيوم بشدة مع الأوكسيجين فيتشكل أوكسيد الألومينيوم ويرافق هذا التفاعل انتشار كمية كبيرة من الحرارة ولا تلاحظ هذه الظاهرة في تفاعلات عدة معادن أخرى مع الأوكسيجين :

$$2Al + 3/2\ O_2 \longrightarrow Al_2O_3 \quad \triangle H = -1667,8\ k.Joule$$

يستخدم الألومينيوم كعامل اختزال لاستحصال بعض المعادن من أكاسيدها مثل أوكسيد الكروم والمغنيزيوم والفاناديوم والحديد وتنتشر كمية كبيرة من الحرارة تكفي في أغلب الأحيان لصهر المعدن الناتج، فمثلا :

$$8Al + 3Fe_3O_4 \longrightarrow 4Al_2O_3 + 9Fe \quad \triangle H = 3323\ k.Joule$$

تصل درجة الحرارة في هذا التفاعل إلى 3500°م تقريبا فيمكن استغلالها في لحم قِطَع السكك الحديدية مثلا.

أوكسيد الألومينيوم أبيض اللون مقاوم للحرارة حيث ينصهر في الدرجة 2000°م وهو عديم الانحلال في الماء ويتبلور حسب الشكل المعيني . وبتسخين أوكسيد الألومينيوم، الطبيعي أو الاصطناعي، لدرجة حرارة عالية يصبح قاسيا جدا وينعدم تأثير الحموض عليه ويتفاعل مع الكربون بدرجة حرارة 1800°م حسب التفاعل التالي :

$$2Al_2O_3 + 9C \longrightarrow 6CO + Al + C_3$$

أما الكلور فلا يستطيع التفاعل معه إلا بوجود الكربون :

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 3CO + 3AlCl_3$$

وهو يتمتع بقساوة عالية جدا (9 بالمقارنة مع قساوة الماس التي تساوي 10)، لذا يستعمل أوكسيد الألومينيوم الطبيعي (كورندوم Corundum) المشوب بأوكسيد الحديد لصناعة حجر الرحي. وعندما يكون على شكل مسحوق يستخدم لصنع ورق صقل المعادن، ويستعمل أيضا في تبطين الأفران نظرا لمقاومته العالية للحرارة.

والكورندوم هو المادة التي تتألف منها عدة أحجار كريمة، فالياقوت (ruby) هو Al_2O_3 مع آثار من الكروم والياقوت الازرق (saphire) هو Al_2O_3 مع آثار من الكوبلت وهنالك أيضا الياقوت الأصفر (Topaz) ويمكن تحضير هذه الأنواع من الأحجار الثمينة اصطناعيا وذلك بصهر وبلورة أوكسيد الألومينيوم المضاف إليه شوائب معينة كأوكسيد الكروم للحصول على الياقوت.

هيدروكسيد الألومينيوم

يصادف ميدروكسيد الألومينيوم جرافي الطبيعة، وله عدة أشكال منها : الجبسيت (gibbsite) والهيدرارجيليت (hydrargyllite) $Al(OH)_3$ أو $Al_2O_3 . 3H_2O$ والدياسبور Diaspore

$AlO(OH)$ أو AlO_2H أو $Al_2O_3.H_2O$. نظرا لعدم انحلال أوكسيد الألومينيوم في الماء لا يمكن تحضير هيدروكسيد الألومينيوم إلا بطريقة غير مباشرة وذلك بدء من أملاح الألومينيوم وبإضافة هيدروكسيد الأمونيوم.

يكون هيدروكسيد الألومينيوم على شكل راسب جيلاتين، وهو ضعيف الانحلال في الماء حيث أن جداء الانحلال $K_{sp} = 5\times10^{-33}$.

يحضر هيدروكسيد الألومينيوم البلوري بامرار غاز ثنائي أوكسيد الكربون في محاليل قاعدية للألومينات.

يتفاعل هيدروكسيد الألومينيوم مع الحموض، والقواعد القوية إذ أنه ذو صفة مذبذبة إلا أن صفته القاعدية أكثر وضوحا من صفته الحمضية.

ينتج عن تفاعل هيدروكسيد الألومينيوم مع القواعد القوية أيون الألومينات AlO_2^- أو الأيونات $[Al(OH)_4]^-$، $[Al(OH)_5]^{2-}$، $[Al(OH)_6]^{3-}$.

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

وقد أمكن، على سبيل المثال، عزل المركب $Ca_3[Al(OH)_6]_2$. وأملاح الومينات المعادن أحادية التكافؤ شديدة الانحلال في الماء إلا أنها تتحلل فيه بدرجة كبيرة، ولا تكون ثابتة إلا في وسط قاعدي مركز. وتتحلل بالماء بصفة كاملة أملاح الألومينات الناتجة عن قواعد ضعيفة لذلك تحضر هذه الأملاح بطريقة جافة وذلك بصهر أوكسيد الألومينيوم مع أوكسيد المعدن اللازم.

يتفاعل هيدروكسيد الألومينيوم $Al(OH)_3$ مع الحموض مشكلا أملاح الأيون Al^{3+} أو $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ حسب المعادة التالية :

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

والتي يمكن كتابتها على النحو التالي :

$$A(OH)_3 + 3H_3O^+ \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

تنحل الأملاح المحضرة بهذه الطريقة في الماء ولمحاليلها صفة حمضية.

ب ـ كبريتات الألومينيوم

تحضر كبريتات الألومينيوم $Al_2(SO_4)_3$ بالتفاعل المباشر بين حمض كبريتات الهيدروجين المركز والبوكسيت النقي، أو الكاولين $(Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O)$ بدرجة حرارة

100°م. وتفصل كبريتات الألومينيوم على شكل بلورات تحوي ثمانية عشر جزيء ماء وتكون صيغتها حينئذ $Al_2(SO)_4 . 18H_2O$. وهو ينحل في الماء ومحلوله ذو صفة حمضية.

تستعمل كبريتات الألومينيوم في عدة مجالات صناعية نذكر منها الصباغة ودباغة الجلود وتنقية المياه وتغرية الورق. وتشكل كبريتات الألومينيوم مع كبريتات المعادن القلوية أو الأمونيوم أملاحا معقدة عديمة اللون من نوع $M[Al (SO_4)_3 . 12H_2O]$ تدعى بالشب ويطلق عادة على المركب التالي $(NH_4)_2 SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ اسم شب الألومينيوم الذي له استعمالات الكبريتات نفسها بالاضافة إلى استعماله كمادة مانعة لنزف الدم.

ج ـ هاليدات الألومينيوم

يمكن تحضير هاليدات الألومينيوم بتفاعل الألومينيوم مع الهالوجينات، ويستوجب هذا التفاعل درجة حرارة ترتفع من الفلور إلى اليود. ويمكن تحضير هذه الأملاح أيضا بتأثير الحموض الهالوجينية أو هاليدات الهيدروجين الغازية على هيدروكسيد الألومينيوم. يحضر، بصفة خاصة، فلور الألومينيوم AlF_3 بالطريقة الجافة بتأثير غاز فلوريد الهيدروجين على الألومين. ينفرد فلوريد الألومينيوم عن بقية هاليدات الألومينيوم ببعض الخواص. فهو لا ينحل في الماء، وينصهر في درجة حرارة مرتفعة (1040°م)، وله درجة غليان تقارب 1260°م بعكس هاليدات الألومينيوم الأخرى التي تنحل بسهولة في الماء وفي عدة مذيبات عضوية، والتي لها نقاط انصهار وغليان منخفضة نسبيا كما هو مبيَّن بالجدول التالي :

	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	$Al I_3$
نقطة الانصهار، °م	1040	190	97,5	183
نقطة الغليان، °م	1260	180	264	386

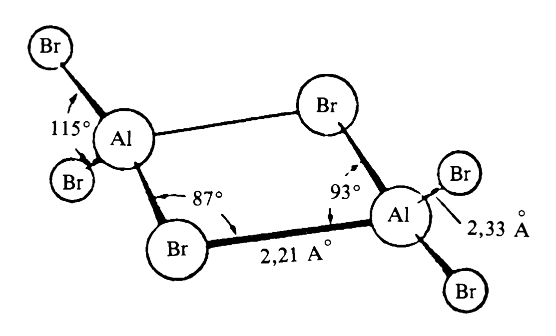
تشكل هاليدات الألومينيوم مركبات معقدة مع هاليدات عدة معادن أحادية التكافؤ MX من نوع $M_3 [Al F_6]$ أو $M [Al X_4]$ (يمثل الرمز X العناصر Cl، Br أو I).

من الملاحظ أن الأيون المعقد $Al F_6^-$ يتكون حتى في المحاليل المائية بعكس الأيونات المعقدة MX_4^- التي لا تظهر إلا في المحاليل غير المائية.

وأن الميل لتفاعلات الضم يكون واضحا بصورة خاصة في كلوريد الألومينيوم الذي يعتبر حمضا وفق تعريف لويس فهو آخذ للالكترونات. وان هذه الخاصية لكلوريد الألومينيوم تجعل منه حافزا ممتازا في مجال الكيمياء العضوية (تفاعل فريدل ـ كرافت) ومجال الصناعات البتروكيميائية.

تدل كثافة الهاليدات $AlCl_3$، $AlBr_3$ و AlI_3 في الحالة الغازية وفي درجات حرارة منخفضة نسبيا أن هذه المركبات تشكل جزيئات ثنائية وفق الصيغة Al_2X_6. تفسر هذه

الظاهرة بميل الألومينيوم إلى إشباع طبقته التكافئية بثمانية إلكترونات حسب « قاعدة الثمانية ». تتمثل البنية الفراغية للجزيئات Al_2X_6 في رباعيي وجوه لهما ضلع مشترك. ويبين، على سبيل المثال، الشكل (4-5) البنية الفراغية لجزيء Al_2Br_6.



الشكل (4-5)
النسبة الفراغية لجزيء $Al_2 Br_6$

تتفكك الجزيئات الثنائية Al_2X_6 بارتفاع درجة الحرارة وتتحول إلى جزيئات أحادية، فمثلا يوجد كلوريد الألومينيوم $AlCl_3$ بدرجة حرارة أعلى من 800°م.

د ـ المركبات الأخرى للألومينيوم

يتفاعل الألومينيوم المسحوق مع الكبريت ويشكل كبريتيد الألومينيوم Al_2S_3 الذي يكون على شكل إبر بيضاء تنصهر بدرجة حرارة 1100°م.

يتحد الألومينيوم مباشرة مع الكربون ابتداء من درجة حرارة 650°م ويصبح التفاعل سريعا بدرجة حرارة 1500°م ويتشكل المركب Al_4C_3 .

يحضر المركب Al_4C_3 كذلك بتسخين مزيج من الكربون وأوكسيد الألومينيوم بدرجة حرارة 2000°م تقريبا. كربيد الألومينيوم Al_4C_3 جسم صلب بلوري وأصفر اللون وهو سريع التحلل بالماء ويعطي حينئذ الميتان حسب المعادلة التالية :

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

يحضر نيتريد الألومينيوم بالتفاعل المباشر بين الألومينيوم المسحوق والنيتروجين بدرجة حرارة عالية (800°م) أو بتفاعل الألومينيوم مع الكربون في جو من النيتروجين وبدرجة حرارة بين 1700 و 1800°م.

نيتريد الألومينيوم AlN شديد المقاومة للحرارة، وله أهمية في مستقبل الصناعة الحديثة لأن تحلله بالماء، في وسط قاعدي، يؤدي إلى تحضير النشادر مباشرة.

$$AlN + 3H_2O \longrightarrow NH_3 + Al(OH)_3$$

7-4 ـ الغاليوم والاينديوم والثاليوم

يتميز كل من الغاليوم والاينديوم والثاليوم بصفة معدنية واضحة. والعناصر الثلاثة، في الحالة الحرة، معادن بيضاء فضية ذات درجات انصهار منخفضة 29,8°م، 157°م و 303°م).

يقارب الغاليوم الرصاص في قساوته أما الاينديوم والثاليوم فهما لينان. وهذه المعادن موصلة للكهرباء لكن بصفة متفاوتة. تساوي قيمة التوصيل الكهربائي 2 للغاليوم و 11 للاينديوم و 5 للثاليوم بالمقارنة بالقيمة 1 للزئبق. وتجدر الملاحظة إلى أن كثافة الغاليوم في الحالة السائلة (6,09) أكبر من كثافته في الحالة الصلبة (5,91) لذا يتسع حجمه عند التصلب وتعتبر هذه الخاصة حالة شاذة في المواد الكيميائية.

تتميز هذه العناصر ببقائها بالحالة السائلة في مجال واسع من درجات الحرارة.

ودرجة التأكسد العادية هي ثلاثة بالنسبة للغاليوم والاينديوم والثاليوم كما يمكن لها أن تأخذ درجة تأكسد تساوي 1، ويزداد ثبات درجة التأكسد هذه من الغاليوم إلى الثاليوم.

أ ـ الغاليـوم

يحترق الغاليوم في الأوكسيجين ويشكل أوكسيد الغاليوم Ga_2O_3 الذي لا ينحل في الماء بينما يتفاعل مع HNO_3 مشكلا $Ga(NO_3)_3$.

ويمكن تحضير هيدروكسيد الغاليوم $Ga(OH)_2$ بإضافة النشادر لأملاح المعدن من نوع $Ga(SO_4)_3$ و $Ga(NO_3)_3$... الخ. وهيدروكسيد الغاليوم مادة جيلاتينية عديمة الانحلال في الماء لكنها تنحل بسهولة في المحاليل الحمضية أو القاعدية مع تكوين أملاح الغالات في الحالة الثانية ولهذا السبب يعتبر هيدروكسيد الغاليوم مركبا مذبذبا لكن صفته الحمضية أكثر وضوحا من الصفة القاعدية.

تتحلل أملاح الغاليوم بالماء ويكون الأيون Ga^{3+} عديم اللون ولا تعتبر المركبات التي يكون فيها الغاليوم أحادي التأكسد مميزة لهذا العنصر إلا أنه يمكن تحضير بعض المركبات التي يكون فيها الغاليوم في الحالة (+I) فمثلا :

$$Ga_2O_{3(s)} + 4G_{(l)} \longrightarrow 3Ga_2O_{(g)}$$

$$GaCl_{3(g)} \xrightarrow{1000°م} GaCl_{(g)} + Cl_2$$

تبقى استعمالات الغاليوم قليلة نظرا لارتفاع ثمنه ومع ذلك فهو يستعمل عند سبكه مع الزرنيخ والفوسفور كشبه ناقل للكهرباء يمكنه أن يحوّل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى ضوء بمردود عال جدا. يستعمل الغاليوم أيضا لصنع مقاييس الحرارة الخاصة بقياس الدرجات العالية منها وفي صناعة المرايا.

ب - الاينديوم

لا يتأثر الاينديوم بالأوكسيجين أو بالهواء بالدرجات العادية من الحرارة، ولكن بالتسخين يمكن للأوكسيجين والكبريت التأثير فيه. ويتشكل، أوكسيد الانديوم In_2O_3 وكبريتيد الاينديوم In_2S_3. يشابه هيدروكسيد الاينديوم $In(OH)_3$ في تحضيره وخواصه الكيميائية هيدروكسيد الغاليوم.

يعرف للاينديوم عدة مركبات هالوجينية من نوع InX_3 و InX كما يعرف له المركب InF_2.

لا يتفاعل الاينديوم مع الهيدروجين والكربون والبور والسيليكون.

يستفاد من الاينديوم في صنع الأنواع الخاصة من المرايا نظرا لشدة لمعان سطحه.

ويدخل الاينديوم في تركيب بعض الاشابات (alloys) ذات نقاط الانصهار المنخفضة والتي تستعمل لحماية الأجهزة الكهربائية وفي مجال صنع الطائرات كذلك يستعمل الاينديوم لصنع المواد الشبه ناقلة للكهرباء.

ج - الثاليوم

يتميز هذا العنصر عن بقية عناصر فصيلته بتشكيله لمركبات تكون درجة تأكسده فيها $I+$.

تعرف له كذلك مركبات تكون درجة تأكسده فيها ثلاثة لكن هذه المركبات غير ثابتة.

يتكون أوكسيد الثاليوم Tl_2O من تفاعل المعدن مع الأوكسيجين في درجة حرارة عالية أو بتسخين هيدروكسيد الثاليوم $TlOH$ في $100°$م.

يتفاعل الأوكسيد Tl_2O مع الماء ويتشكل الهيدروكسيد $TlOH$ الذي ينحل بسهولة في الماء مكونا محلولا ذا صفة قاعدية.

يشبه $TlCl$ كلوريد الفضة من حيث قابلية الانحلال والبنية البلورية والحساسية للضوء كما يشبه TlF فلوريد الفضة من حيث اللون (أصفر) والانحلال والبنية.

يمكن أكسدة الثاليوم من الحالة (I +) إلى الحالة (III +) تحت تأثير عوامل مؤكسدة قوية وفي هذه الدرجة من التأكسد يمكن ذكر المركبات التالية : $Tl_2(SO_4)_3$ و $Tl(NO_3)_3$ و $TlCl_3.4H_2O$.

إن الثاليوم وكذلك أملاحه مواد سامة، لذلك تستعمل كبريتات الثاليوم كمادة لمكافحة الفئران. وتستخدم بعض أملاح الثاليوم لصنع الخلايا الكهرضوئية وخاصة في مجال الأشعة تحت الحمراء لتطبيقات عسكرية.

تتجمد ملغمة الثاليوم والزئبق (8,5 % من الثاليوم) في درجة – 60°م ولهذا فهي تستعمل في مجال التوصيل الكهربائي للآلات الكهربائية المستخدمة في المناطق القطبية.

مسائـل وتمـاريـــن

1) اذكر عددا من مركبات البور مع الهيدروجين مبينا طريقة استحضارها وخواصها الكيميائية والفيزيائية.

2) ارسم البناء الجزيئي للمركبات التالية : B_2H_4، B_2H_6، B_4H_{10}، B_5H_9.

3) اذكر طرق استخلاص الألومينيوم من خاماته مع التركيز على التفاعلات الكيميائية.

4) كيف يتفاعل البور مع كل من الأوكسيجين والكبريت ؟

5) ما هي التفاعلات التي تبين السلوك المذبذب لهيدروكسيد الألومينيوم ؟

6) يتفاعل B_2H_6 مع هيدروكسيد البوتاسيوم مشكلا المركب $K_2(BH_2OH — BH_2OH)$، كما أنه يتفاعل مع ثلاثي ميثيل البور $B(CH_3)_3$ مشكلا المركبات التالية :

$(CH_3)H_2B.BH_3$ $\qquad$ $(CH_3)_2HB.BH(CH_3)_2$

$(CH_3)_2HB.BH_3$ $\qquad$ $(CH_3)_2HB.BH_2(CH_3)$

فسر هذه التفاعلات وكذلك السلوك الحمضي لمركبات البور مع الهيدروجين.

7) قارن بين السلوك الكيميائي للبور والسلوك الكيميائي لكل من الألومينيوم والسيليكون.

8) علل سبب الدرجة العالية من الحرارة التي تنتج عن حرق مسحوق الألومنيوم في الأوكسيجين واذكر أحد تطبيقات هذه الظاهرة.

9) كيف يتفاعل الألومينيوم مع كل من المركبات التالية، مع ذكر شروط التفاعل :
- حمض الهيدروكلوريد، - حمض النيتروجين (V)، - هيدروكسيد الصوديوم،
- أوكسيد الحديد (III).

10) ما هي الصيغة العامة لأملاح الشب ؟ انكر بعض الخواص المميزة لهذه الأملاح.

11) كيف تفسر علوّ درجة انصهار البور (2300°م) وضعف درجة انصهار الغاليوم (29,8°م).

12) قارن بين بنيتي نتريد البور والغرافيت.

13) لماذا لا يمكن الحصول على الألومينيوم بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي لأحد أملاحه؟

الفصل الخامس

مجموعة الكربون

5-1 ـ مقدمة :

تشمل هذه المجموعة العناصر التالية : الكربون، السيليكون، الجرمانيوم، القصدير والرصاص.

تحوي الطبقة الالكترونية الخارجية لهذه العناصر أربعة إلكترونات موزعة بالشكل $ns^2\ np^2$. يتميز عنصرا الكربون والسيليكون بعدم وجود إلكترونات في الفلك d على عكس بقية عناصر المجموعة التي تكون فيها الأفلاك d (n—1)مشبعة.

يبين الجدول (5-1) عناصر مجموعة الكربون ورموزها وأعدادها وأوزانها الذرية وبنيتها الالكترونية.

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	البنية الالكترونية
الكربون	C	6	12,011	[He] $2s^2\ 2p^2$
السيليكون	Si	14	28,086	[Ne] $3s^2\ 3p^2$
الجرمانيوم	Ge	32	72,59	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$
القصدير	Sn	50	118,69	[Ar] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$
الرصاص	Pb	82	207,19	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$

جدول (5-1)
عناصر مجموعة الكربون

يكون عدد التكافؤ الأعظمي أربعة بالنسبة لجميع عناصر مجموعة الكربون، سواء أكان ذلك بخسارة أو بإضافة أربعة إلكترونات بالاستناد إلى قاعدة « الثمانية ». ونظرا لتزايد حجم الذرات من أعلى المجموعة إلى أسفلها، تتناقص قوة الجذب بين النواة وإلكترونات التكافؤ مما يؤدي إلى نقص تدريجي في تقبل العناصر لالكترونات إضافية، كما تتزايد سهولة

التخلي عن الالكترونات في الاتجاه نفسه. وكنتيجة لهذه الظاهرة يكون الكربون لامعدنا على الاطلاق أما السيليكون والجرمانيوم فيجمعان بين الصفات المعدنية واللامعدنية بينما يكون للقصدير والرصاص سلوك معدني واضح.

يشكل الكربون في مركباته أربع روابط تساهمية، وكذلك السيليكون، أما الجرمانيوم فيمكن له أن يوجد في حالة تأكسد II أو IV مع سهولة في الانتقال من حالة إلى أخرى.

وتعرف للقصدير درجتا أكسدة II و IV متعادلتان من حيث الثبات.

يكون الرصاص أساسا في درجة الأكسدة IIعلى أن درجة الأكسدة IV ممكنة ولكنها غير ثابتة.

يتضح من هذا أن ثبات درجة الأكسدة IV يتناقص من الكربون إلى الرصاص على عكس ثبات درجة الأكسدة II.

لعناصر مجموعة الكربون صفة خاصة وهي ميلها إلى تكوين سلاسل ناتجة عن الترابط بين ذرات العنصر نفسه. وهذه الظاهرة واضحة جدا في الكربون ثم تتناقص حسب الترتيب التالي :

$$C \gg Si > Ge \simeq Sn \gg Pb$$

مثال ذلك المركبات الهيدروكربونية (Hydrocarbons) والهيدروسيليكونية (Silanes) وغيرها مثل Ge_5H_{12} و Sn_2H_6.

ويعود السبب في اختلاف ميل ذرات العنصر نفسه لتشكيل سلاسل، بشكل جزيء، إلى الاختلاف في طاقة الترابط بين ذرات العنصر نفسه حيث تتناقص هذه الطاقة من الكربون إلى الرصاص كما تبينه القيم التالية :

الرابطة	C—C	Si—Si	Ge—Ge	Sn—Sn	Pb—Pb
الطاقة،ك.جول/مول	356	250–230	210–190	145–105	–

نورد في الجدول (5–2) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الكربون.

الخاصية الفيزيائية / العنصر	C	Si	Ge	Sn	Pb
الكثافة	2,26(غرافيت) 3,52(ألماس)	2,33	5,32	7,30	11,40
نقطة الانصهار، °م	3350 (ألماس)	1415	937	232	327
نقطة الغليان، °م	4827	2620	2830	2260	1740
طاقة التأين (eV) الأولى الثانية الثالثة الرابعة	11,26 24,37 47,86 64,47	8,15 16,34 33,50 45,13	7,81 15,86 34,07 45,50	7,33 14,63 30,60 39,60	7,42 15,03 32,00 42,31
الكهرسلبية	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
كمون المسرى (فولط) M^{2+}/M M^{4+}/M M^{4+}/M^{2+}	– – –	– – –	0,00 0,15 – –	0,14 – 0,01 – 0,15	0,13 – 0,66 1,46
نصف القطر الذري(Å)	0,91	1,32	1,37	1,62	1,75
نصف القطر التساهمي (Å)	0,77	1,17	1,22	1,41	1,46
نصف القطر الأيوني (Å) M^{2+} M^{4+}	– 0,15	– 0,41	– 0,47	1,12 0,71	1,32 0,84

الجدول (5-2)

الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الكربون

يعزى الفرق الكبير بين نقطتي انصهار الكربون (3350 <) والسيليكون (1410) إلى التفاوت الملحوظ بين طاقتي الرابطتين C—C و Si—Si على الرغم من تبلور كلا العنصرين حسب النظام البلوري (للماس). أما بالنسبة للعناصر Si، Ge، Sn و Pb فتتناقص نقاط الانصهار بصورة تكاد تكون منتظمة. يرجع هذا إلى ازدياد الخواص المعدنية وتناقص قوة الرابطة M—M في الاتجاه نفسه، كما نلاحظ أيضا تزايدا في الأعداد التساندية لهذه المجموعة.

تتميز عناصر مجموعة الكربون بكهرسلبية ضعيفة تقارب في متوسطها كهرسلبية الهيدروجين ويتضح من دراسة التفاعلات الكيميائية أن الكربون والسيليكون والجرمانيوم لا تتأثر بالحموض الممددة وغير المؤكسدة على عكس القصدير والرصاص اللذين يتفاعلان مع الحموض فينطلق الهيدروجين ويتحولان إلى أيونات ثنائية الشحنة Sn^{2+} و Pb^{2+}.

تتناقص المقاومة الكهربائية من الكربون إلى الرصاص، فهي عالية جدا للكربون والسيليكون بينما تكون منخفضة للقصدير والرصاص ويتوسط في ذلك الجرمانيوم. ومن الملاحظ أن المقاومة الكهربائية للماس أعلى بكثير من الغرافيت. أما في حالة السيليكون والجرمانيوم فتتوقف قيمة المقاومة الكهربائية على درجة نقاوة العنصر وهي تتزايد بازدياد النقاوة. فالجرمانيوم يصبح عديم الناقلية عندما يكون نقيا جدا.

ونورد في الجدول (5-3) بعض مركبات عناصر مجموعة الكربون يتضح منها تشابه السلوك الكيميائي لهذه العناصر.

المركبات الهيدروجينية	الأكاسيد	المركبات الكبريتية	المركبات الكلورية	الأيونات السالبة	الأيونات الموجبة
CH_4	CO_2 ، CO	CS_2 ، CS	CCl_4	$CO_3^{=}$ ، $CS_3^{=}$	-
SiH_4	SiO_2	SiS_2 ، SiS	$SiCl_4$	$SiO_3^{=}$ ، $SiS_3^{=}$	-
GeH_4	GeO_2 ، GeO	GeS_2 ، GeS	$GeCl_4$ $GeCl_2$	$GeO_3^{=}$ ، $GeS_3^{=}$	-
SnH_4	SnO_2 ، SnO	SnS_2 ، SnS	$SnCl_4$ ، $SnCl_2$	$SnO_3^{=}$ ، $SnS_3^{=}$ $Sn(OH)_6^{=}$	Sn^{2+} ، Sn^{4+}
PbH_4	PbO_2 ، PbO	PbS	$PbCl_4$ ، $PbCl_2$	$PbO_3^{=}$ $Pb(OH)_6^{=}$	Pb^{2+} ، Pb^{4+}

الجدول (5-3)

بعض المركبات المميزة لعناصر مجموعة الكربون

ويجدر بالملاحظة أن قوة الروابط التساهمية بين عناصر مجموعة الكربون والعناصر الأخرى تنخفض بصورة عامة من الكربون إلى القصدير كما يتبين في الجدول (5-4).

العناصر	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	416	356	485	327	285	213	336
Si	323	301	582	391	310	234	368
Ge	289	255	465	350	276	213	-
Sn	252	220	-	330	272	187	-

الجدول (5-4)

قيم طاقات الروابط بين عناصر مجموعة الكربون والعناصر الأخرى

يستنتج من الجدول السابق أنه في بعض الحالات تزداد قوة الروابط من الكربون إلى السيليكون ثم تنخفض بعد ذلك بصورة منتظمة وقد تبرز هذه الظاهرة بشكل رئيسي مع العناصر الكهرسلبية مثل الهالوجينات والأوكسيجين.

وتجدر الملاحظة إلى أن ارتفاع قيم طاقات الروابط لا يتوافق وسهولة كسر هذه الروابط أثناء التفاعلات الكيميائية، إذ لا بدّ من أخذ الصفة الأيونية لهذه الروابط بعين الاعتبار. فالدراسات تبين أن الرابطة Si-Cl مثلا، بالرغم من ارتفاع قيمة طاقتها، أكثر فاعلية من الرابطة Si-C. ويرجع هذا إلى أن الرابطة الأولى أكثر قطبية من الثانية.

تتبلور عناصر مجموعة الكربون حسب شبكات بلورية مختلفة كما هو مبين في الجدول (5-5) الذي نورد فيه أيضا الأبعاد بين الذرات والأعداد التساندية.

العنصر	نوع الشبكة	(الأعداد التساندية) والمسافة بين الذرات (Å)
C	ألماس غرافيت	(4) 1,54 (4) 1,42
Si	ألمـــاس	(4) 2,34
Ge	ألمـــاس	(4) 2,44
Sn	ألماس بالنسبة لـ αSn رباعي بالنسبة لـ β Sn	(4) 2,82 (4) 3,02 ، (2) 3,18
Pb	مكعب مركزي الوجوه	(12) 3,49

جدول (5-5)

نوع الشبكة البلورية والأبعاد بين الذرات والأعداد التساندية لعناصر مجموعة الكربون

الكربون عنصر أساسي في العالم العضوي الحي، ويحتل السيليكون المرتبة الثانية من حيث سعة انتشاره في الطبيعة، وهو يعتبر العنصر الرئيسي في العالم غير العضوي. ويبيّن الجدول (5-6) وفرة عناصر هذه المجموعة وأهم خاماتها في الطبيعة.

العنصر	الوفرة في القشرة الأرضية %	أهم الخامات
C	0,08	غرافيت، ماس، كربونات الكالسيوم، هيدروكربونات...
Si	26	SiO_2، سيليكات
Ge	7×10^{-4}	جرمانيت
Sn	4×10^{-3}	كالسيتيريت SnO_2
Pb	2×10^{-4}	غالينا Pb (Galena)

الجدول (5-6)
وفرة عناصر مجموعة الكربون وخاماتها

5-2 ـ الكـربـون

يدخل الكربون في تركيب الفحم الحجري الذي يحتوي على 90 % من الكربون، وفي الفحم الطري الذي تتراوح فيه نسبة الكربون بين 60 و 70 %، كما يوجد الكربون بكثرة على شكل مركبات في البترول والغاز الطبيعي.

ويعتبر الكربون العنصر الثاني بعد الأوكسيجين في تركيب الجسم البشري (16,5 %) ويدخل أيضا في تركيب الأنسجة النباتية والحيوانية جميعها.

يعرف للكربون نظيران : ^{12}C (98,89 %) و^{13}C (1,11 %) كما يعرف له نظير ثالث مشع ^{14}C له عمر نصف يساوي 5570 سنة. ينتج النظير ^{14}C عن التفاعل النووي :

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

ويتم هذا التفاعل النووي في الطبقات العليا في الجو حيث يصطدم نيتروجين الهواء بالنوترونات الناتجة عن التفاعلات النووية في الشمس.

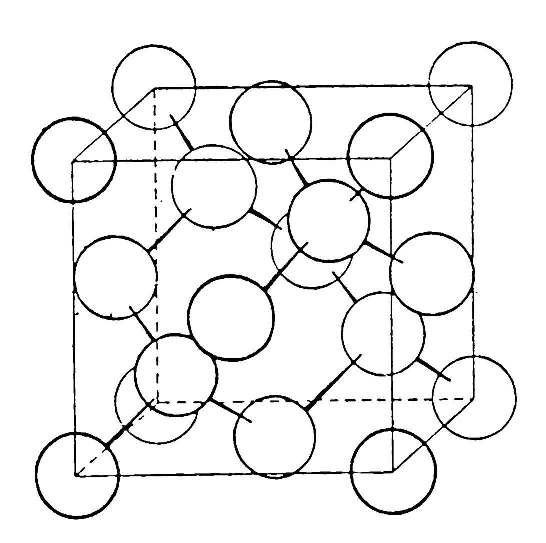
ينتشر نظير الكربون ^{14}C في الجو على شكل CO_2، وفي المحيطات والبحار على شكل أيونات HCO_3^-، ولذا تستهلك الكائنات الحية (النباتات والحيوانات) هذا النوع من الكربون. وعندما تموت يتوقف هذا الاستهلاك ويبدأ التناقص في تركيز كربونها المشع.

نذكر على سبيل المثال، أن سرعة تحلل (disintegration) الكربون 14 في قطعة خشب حديثة القطع من شجرتها تساوي 15,3 تحلل/دقيقة بينما تساوي هذه السرعة 7,8 تحلل/دقيقة في قطعة خشب قديم لها وزن القطعة الأولى نفسه ويبلغ عمرها 5570 سنة تقريبا، أي أنه بتحديد سرعة تحلل الكربون 14 في كلتا القطعتين يمكن تعيين تاريخ قطع الخشب الثاني من شجرته بتقريب جيد.

وللكربون الحر في الطبيعة شكلان بلوريان الماس والغرافيت.

أ ـ المــاس :

ينتظم الكربون في الماس وفق البنية البلورية التي بينها الشكل (5-1).



الشكل (5-1)
الشبكة البلورية للماس

فإذا اعتبرنا وحدة الخلية، نرى أنه بالاضافة إلى الذرات الموجودة في الرؤوس وفي مراكز الوجوه، توجد أربع ذرات داخلية في مراكز أربع ثمانيات غير متجاورة في وحدة الخلية.

ترتبط ذرة الكربون في الماس بأربع ذرات مماثلة موجودة في رؤوس رباعي الوجوه المنتظم.

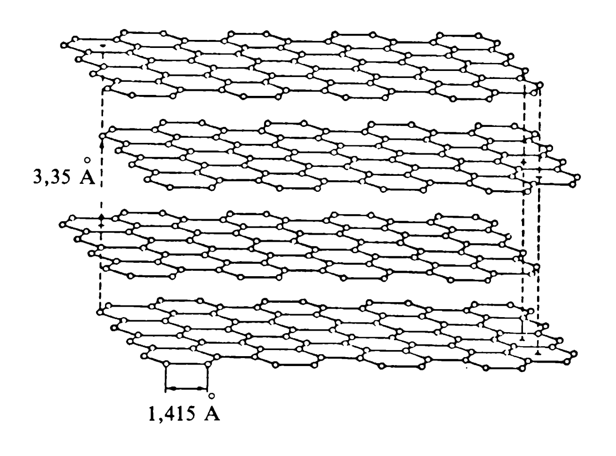
يذكرنا هذا التوزيع الفراغي بتركيب الجزيئات التي يتهجن فيها الكربون بالشكل sp^3. ويمكن اعتبار الكربون في هذه الحالة كجزيء تساهمي ضخم حيث تساوي أقصر مسافة بين ذرتي كربون فيه 1,54 Å.

يتميز الماس بقساوة عالية فهو أقسى مادة معروفة على الاطلاق. وعلى الرغم من هذه القساوة فهو سهل الانكسار. يستعمل الماس في الصناعة لقطع المعادن والحجارة الصلبة عند حفر الآبار، أما الماس المسحوق فيستخدم لحك السطوح.

يستعمل الماس في صنع المجوهرات على شكل بلورات مصقولة وتعتبر الكتلة 0,200 غ من الماس كوحدة قياسية لتقييم المجوهرات، وتعرف هذه الوحدة بالقيراط. والماس، بعكس بقية عناصر مجموعة الكربون، ضعيف النقل للحرارة وللكهرباء.

ب ـ الغرافيت :

يتبلور الغرافيت كما هو مُبيَّن في الشكل (5-2).



الشكل (5-2)
الشبكة البلورية للغرافيت

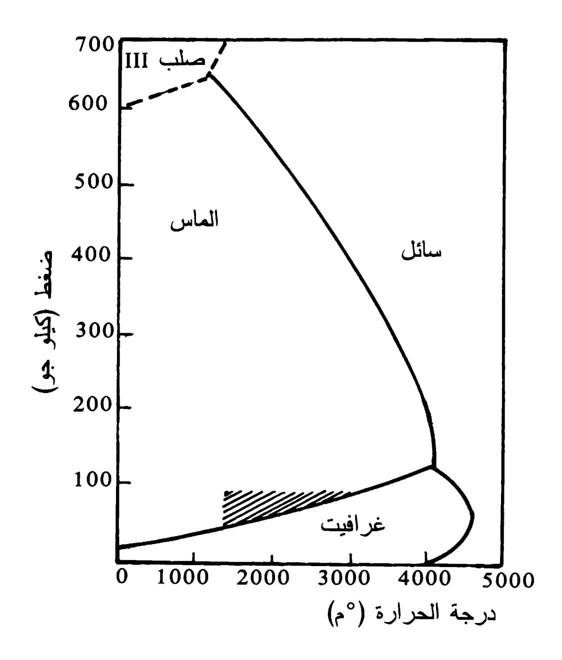
ويتضح من هذا الشكل أن الغرافيت يتكون من صفائح متوازية، وتبلغ المسافة بين صفيحتين متجاورتين 3,35 Å. تتشكل كل صفيحة من ذرات كربون تكون كل ذرة منها مرتبطة بثلاث ذرات أخرى مجاورة مما ينتج عنه حلقات سداسية منتظمة، ويبلغ طول الرابطة C—C في المستوى الواحد 1,42 Å. وهكذا يمكن القول بوجود تهجين من نمط sp^2 حيث تنتمي الروابط الثلاثة σ الى الصفيحة نفسها أما الالكترون الرابع للكربون فيبقى في الفلك p الذري غير الهجين، ويكوّن مع الالكترونات المماثلة له جملة إلكترونات حرة

(غير متمركزة) من النمط المعدني تقوم بربط الصفائح ببعضها بقوى ضعيفة من نوع قوى فاندر ڤالس.

يستنتج من هذه البنية البلورية أن الغرافيت يتكون من جزيئات ضخمة خطية تنتظم حسب طبقات (صفائح) متوازية قابلة للانزلاق في ما بينها، مما يؤدي إلى سهولة انفصام (Clivage) الغرافيت وفق الصفائح. ويستفاد من هذه الخاصية في التشحيم، وصنع أقلام الكتابة.

تُكسب مجموعة الالكترونات الحرة الغرافيت قدرة على توصيل التيار الكهربائي (0,1 بالنسبة للزئبق) ونقل الحرارة (ثلاثة أضعاف ناقلية الزئبق). يستعمل الغرافيت في صناعة مساري أوعية التحليل الكهربائي والبطاريات وفي المفاعلات النووية لقدرته على تخفيض سرعة النيترونات.

تبين الحسابات الثرموديناميكية أن الغرافيت أكثر ثباتا من الماس في الظروف الطبيعية، وقد يبدو من المنطقي أن يتحوّل الماس تلقائيا إلى غرافيت في هذه الظروف، إلا أن مثل هذا التحول لا يتم لبطئه الشديد. وبالعكس يمكن تحويل الغرافيت إلى ماس اصطناعي تحت ضغط عال جدا (حوالي 40.000 جو) وفي درجة حرارة تناهز 1000 K كما يتضح من مخطط الاطوار المبين في الشكل (5-3).



الشكل (5-3)
مخطط الأطوار للكربون

ويعرف للكربون، بالاضافة إلى الماس والغرافيت البلوريين، شكل لا بلوري. وقد بيّنت الدراسات جميعها أن هذه الحالة ناتجة في الحقيقة عن بلورات غرافيتية دقيقة جدا وموزعة بشكل عشوائي.

5-3 ـ الخواص الكيميائية للكربون

الكربون، بشكليه الغرافيت والماس، خامل كيميائيا في درجة الحرارة العادية، أما في الدرجات العالية من الحرارة فهو يتفاعل مع أغلب العناصر المعدنية واللامعدنية. والكربون غير البلوري أكثر فاعلية من الغرافيت والماس.

5-3-1 ـ أكاسيد الكربون

يشكل الكربون مع الأوكسيجين أوكسيدين هما أحادي أوكسيد الكربون CO وثنائي أوكسيد الكربون CO_2 بالاضافة إلى أكاسيد أخرى غير شائعة مثل C_3O_2 و C_5O_2 و $C_{12}O_9$.

أ ـ أحادي أوكسيد الكربون CO

يحضر أحادي أوكسيد الكربون في الصناعة بإحدى الطريقتين التاليتين :

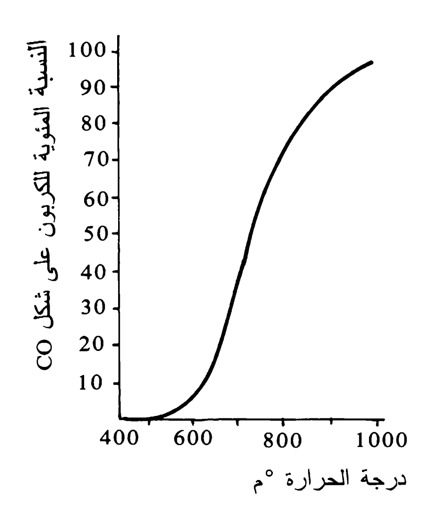
1 ـ تفاعل بخار الماء مع الكربون المسخن إلى درجة حرارة تناهز 1000°م لانتاج مزيج غازي من الهيدروجين وأحادي أوكسيد الكربون يطلق عليه اسم غاز الماء :

$$H_2O + C \rightleftharpoons CO + H_2 \quad \triangle H = 171,4 \text{ k.J.}$$

2 ـ تفاعل الكربون مع ثنائي أوكسيد الكربون في درجة عالية من الحرارة :

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \quad \triangle H = 171,4 \text{ k.J.}$$

وهذا التفاعل ماص للحرارة فهو يسير بالدرجة 400°م أو أقل إلى اليسار (CO_2+C) أما بدرجات الحرارة الأعلى من 400°م فهو يسير إلى اليمين ليصبح تفاعلا كليا في الدرجة 1000°م. ويبين الشكل (5-4) درجة تقدم التفاعل باتجاه تكوين أحادي أوكسيد الكربون كتابع لدرجة الحرارة.



الشكل (5-4)
ازدياد تكوين أحادي أوكسيد الكربون بازدياد درجة الحرارة

ويمكن تحضير أحادي أوكسيد الكربون بطرق أخرى نذكر منها :

- احتراق الكربون أو أحد مركباته في جو فقير بالأوكسيجين مثل :

$$2C + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO$$

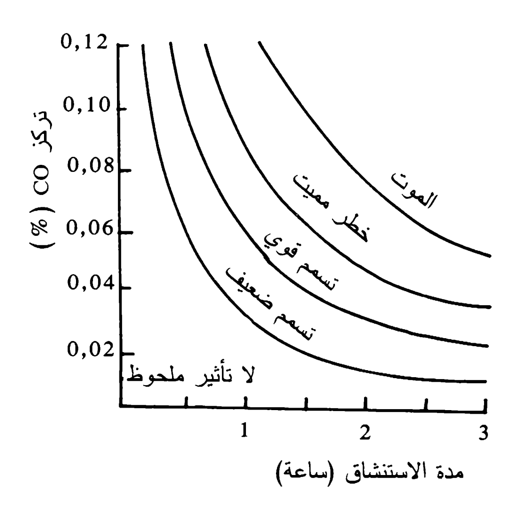
$$CH_4 + 3/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2O$$

- نزع الماء من حمض الفورميك (formic acid) في الدرجة 100°م بواسطة حمض الكبريت (VI) المركز (H_2SO_4) :

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

ويستخدم هذا التفاعل في المخبر لاستحضار أوكسيد الكربون النقي.

إن أحادي أوكسيد الكربون، في الظروف الطبيعية، غاز عديم اللون والرائحة، تساوي كتلته النوعية 1,25 غ/لتر، أما كثافته (بالمقارنة مع الهواء) فتساوي 0,967. وهو قليل الانحلال في الماء (35 صم³ في اللتر في الدرجة صفر °م) ولا يتفاعل مع الماء أو الحموض أو القواعد. وهو سام جدا إذ يتحد مع هيموغلوبين الدم ويشكل مركبا معقدا يمنع الدم من التفاعل مع الأوكسيجين. لذا يؤدي استنشاق الهواء الملوث بأحادي أوكسيد الكربون إلى تسمم متفاوت الخطورة حسب تركيز الغاز CO في الهواء وطول مدة الاستنشاق كما يبينه الشكل (5-5).



الشكل (5-5)

خطورة التسمم بأحادي أوكسيد الكربون حسب تركيزه في الهواء

لا يمكن تمييع أحادي أوكسيد الكربون بضغطه في درجة الحرارة العادية إذ تبلغ درجة حرارته الحرجة -140,2°م. وضغطه في النقطة الحرجة 34,6 جو. يغلي أحادي أوكسيد الكربون في الدرجة -191,5°م. تحت الضغط الجوي ويتحول إلى صلب في الدرجة -204,0°م.

إن الرابطة بين ذرتي الأوكسيجين والكربون في CO ثلاثية : رابطة من نوع σ ناتجة من تداخل فلك هجين sp في ذرة الكربون مع فلك 2p في ذرة الأوكسيجين، ورابطتان π إحداهما ناتجة عن تداخل جانبي لفلك 2p في ذرة الكربون وفلك 2p في ذرة الأوكسيجين والأخرى ناتجة عن تداخل جانبي لفلك 2p شاغر في ذرة الكربون وفلك 2p مشغول بإلكترونين في ذرة الأوكسيجين.

ويبين الشكل (5-6) بنية جزيء أحادي أوكسيد الكربون حسب طريقة لويس (Lewis)

$$:C \equiv O: \longleftrightarrow :\overset{+}{C} \equiv \overset{-}{O}:$$

الشكل (5-6)

يقوم أحادي أوكسيد الكربون بتفاعلات ضم وتفاعلات اختزال، إلا أن هذه التفاعلات لا تتم إلا في درجات حرارة عالية نسبيا.

فهو يتفاعل مع الأوكسيجين، ومع الهالوجينات، والكبريت، ومع بعض المعادن أيضا مكونا مركبات ضمّ نظرا لسلوكه كمركب غير مشبع.

يحترق أحادي أوكسيد الكربون في الهواء بدرجة 700°م بلهب أزرق وينتج عن ذلك ثنائي أوكسيد الكربون :

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 \quad \triangle H = -564,3 \text{ k.J.}$$

ولذلك يستعمل كوقود لدفع الصواريخ والمركبات الفضائية، نظرا لكبر كمية الحرارة الناتجة عن هذا التفاعل.

يتحد أحادي أوكسيد الكربون مع الهالوجينات مشكّلا مركبات صيغتها العامة COX_2 ($X = F$، $C\ell$ أو Br).

$$CO + X_2 \rightleftharpoons COX_2$$

كما تعرف له مركبات تحوي عنصرين مختلفين من فصيلة الهالوجينات مثل COClBr.

ويبين الجدول (5-7) نقاط الانصهار والغليان لهاليدات الكربونيل COX_2.

المركب	نقطة الانصهار،°م	نقطة الغليان،°م
COF_2	114 -	83 -
$COCl_2$	118 -	8
$COBr_2$	-	65

الجدول (5-7)
نقاط الانصهار والغليان للمركبات COX_2

تتحلل المركبات COX_2 بالماء ويتشكل الحمض HX وغاز ثنائي أوكسيد الكربون حسب التفاعل العام التالي :

$$COX_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,HX$$

تدل التجربة على أن أطوال الروابط C—O و C—X في المركبات COX_2 وسط بين أحادية وثنائية مما يوحي بأن للجزيئات COX_2 صيغ طنينية متعددة :

$$|\overline{X}\backslash C = \ddot{O} \longleftrightarrow X=C-\ddot{O}: \longleftrightarrow X-C(=X)-\ddot{O}:$$

لثنائي كلوريد الكربونيل $COCl_2$ المعروف بالفوسجين تطبيقات هامة في الكيمياء العضوية فهو يستعمل لتحضير عدة مركبات في هذا المجال مثل استرات الكربونيل ومشتقات البولة. وقد استعمل هذا المركب في الحرب العالمية الأولى كغاز سام جدا.

يتفاعل أوكسيد الكربون مع الكبريت معطيا كبريتيد الكربونيل COS :

$$CO + S \rightleftharpoons COS$$

كبريتيد الكربونيل غاز عديم اللون والرائحة ينحل في الماء ويتحلل فيها ببطء.

يختزل أحادي أوكسيد الكربون ببخار الماء بدرجة حرارة تناهز 500°م بوجود حافز غالبا ما يكون أوكسيد الحديد (III) :

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad \triangle H = -42 \text{ k.J.}$$

ويختزل أحادي أوكسيد الكربون عدة أكاسيد معدنية بدرجات مرتفعة من الحرارة ويستعمل لهذا الغرض في عمليات التعدين، لاختزال كثير من الأكاسيد مثل CuO، Ag_2O و Fe_2O_3 وغيرها.

ب ـ ثنائي أوكسيد الكربرون CO_2

يحضر هذا المركب، والمعروف أيضا بغاز الكربون، باحتراق الكربون اللابلوري في الهواء :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \triangle H = -393 \text{ K.J.}$$

ولا يحترق الغرافيت أو الماس إلا في جو غني بالأوكسيجين وبدرجة حرارة تتراوح بين 700 و 800°م.

يحضر ثنائي أوكسيد الكربون أيضا بتسخين الأحجار الكلسية بدرجة حرارة عالية (950°م) :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

ويستحسن تحضير ثنائي أوكسيد الكربون مخبريا بتأثير حمض قوي على كربونات الكالسيوم :

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

ثنائي أوكسيد الكربون غاز عديم اللون وله طعم حمضي خفيف، وهو قليل الانحلال في الماء، ويزداد انحلاله بازدياد الضغط مما يفسر استعماله في المشروبات الغازية.

يتحول غاز الكربون إلى سائل تحت ضغط يناهز 60 جوا وبدرجة الحرارة العادية. ويمتص ثنائي أوكسيد الكربون السائل كمية كبيرة من الحرارة عند ما يتبخر الأمر الذي يؤدي إلى انخفاض في درجة حرارة السائل الباقي وتحوله إلى جسم صلب أبيض شبيه بالجليد. يتسامى ثنائي أوكسيد الكربون الصلب ببطء بالدرجة – 78°م تحت الضغط الجوي.

يحتوي الجو على 0,03 % حجما من غاز الكربون، وهو غير سام إلا إذا وجد بنسبة عالية جدا. لجزيء CO_2 بنيه خطية ويبلغ طول الرابطة C—O فيه 1,15 Å وهذه الرابطة أقصر من الرابطة C—O الخاصة بأوكسيد الكربون. وهذا يوحي بأن تهجين ذرة الكربون في ثنائي أوكسيد الكربون هو من النمط sp.

غاز الكربون مركب ثابت ولا يتفكك إلا بتسخينه إلى 2000°م على الأقل وفق المعادلة :

$$2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2$$

يستعمل ثنائي أوكسيد الكربون في الحالة السائلة تحت ضغط مرتفع في أجهزة الاطفاء نظرا لعدم قابليته للاحتراق أو الاحراق، كما أنه يبرّد الأجسام المشتعلة ويفصلها عن الأوكسيجين نظرا لكثافته العالية. ومن مزايا الاطفاء بغاز الكربون أنه يتبخر دون أن يترك آثارا على الأجسام المجاورة.

يتخلى ثنائي أوكسيد الكربون عن الأوكسيجين عندما يتفاعل مع عناصر أو مركبات محتوية على عناصر تفوق الكربون في ميلها للاتحاد مع الأوكسيجين. ويسلك ثنائي أوكسيد الكربون حينئذ سلوك العامل المؤكسد كما يتبين في الأمثلة التالية :

$$CO_2 + 2Mg \longrightarrow 2MgO + C$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

5-3-2 ـ حمض الكربون وأملاحه

ينحل ثنائي أوكسيد الكربون في الماء بمقدار 0,04 مول في اللتر في الشروط العادية وللمحلول الحاصل خاصة حمضية إذ تبلغ قيمة pH فيه 3,8. تفسر هذه الخاصة بالتفاعل الجزئي بين غاز الكربون والماء وتشكل حمض الكربون H_2CO_3 :

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$$

يتفكك الحمض H_2CO_3 في الماء بشكل محدود وعلى مرحلتين :

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \quad (1)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{--} + H_3O^+ \quad (2)$$

ويعطى ثابتا التفككين بالعلاقتين التاليتين :

$$K_1 = \frac{(H_3O^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = 4,2 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{(H_3O^+)(CO_3^{--})}{(HCO_3^-)} = 4,8 \times 10^{-11}$$

وقد تبدو قيمة pH للمحلول المائي لغاز الكربون ($pH = 3,8$) غير متلائمة مع قيمة الثابت K_1 إذ أن مثل هذهالقيمة لـpH تنتج عادة في محاليل حموض ذات ثوابت تقارب قيمتها 10^{-4} مثل حمض الاسيتيك (حمض الخل CH_3COOH) عندما يكون تركيزه مساويا لتركيز غاز الكربون في الماء (0,04 مول/لتر). يفسر هذا التناقض باعتبار أنه في حساب الثابت K_1 يفترض أن غاز الكربون المنحل يتفاعل كله مع الماء لاعطاء الحمض H_2CO_3، فتكون قيمة تركيز هذا الحمض عند بلوغ التوازن مساوية تقريبا تركيز غاز الكربون في الماء، وهذا غير صحيح، فقد بيّنت التجارب أن تفاعل غاز الكربون مع الماء محدود جدا وقد لا تتجاوز النسبة $(H_2CO_3)/(CO_2)$ القيمة 0,07 تقريبا. وبهذا الشكل، تكون القيمة الحقيقية لثابت تفكك H_2CO_3 في الماء $K_a = 2,5\times10^{-4}$ وهي أكثر توافقا مع ما هو معروف عن السلوك الحمضي لمحلول ثنائي أوكسيد الكربون في الماء. وتجدر الملاحظة أنه من المستحسن كتابة الثابت K_1 على النحو التالي وذلك منعا للالتباس :

$$K_1 = \frac{(H_3O^+)(HCO_3^-)}{[(CO_2) + (H_2CO_3)]}$$

يشكل حمض الكربون نوعين من الأملاح عندما يتفاعل مع محاليل قاعدية. أملاحا حمضية محتوية على الأيون HCO_3^- وأملاحا معتدلة محتوية على أيون الكربونات CO_3^{--}.

إن أملاح الكربونات ضعيفة الانحلال في الماء باستثناء كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم كما هو مبيّن في الجدول (5-8).

الملح	قابلية الانحلال (غ/لتر)
Li_2CO_3	15,4 في الدرجة 0°م
Na_2CO_3	71 في الدرجة 0°م
K_2CO_3	1120 في الدرجة 20°م
$(NH_4)_2CO_3$	1000 في الدرجة 10°م
$Ba\ CO_3$	0,02 في الدرجة 20°م

الجدول (5-8)
قابلية انحلال بعض أملاح الكربونات

تتحلل أملاح الكربونات القلوية بالماء مشكلة محاليل قاعدية. إذ تبلغ قيمة pH في محلول كربونات الصوديوم (0,05 مول/لتر)، مثلاً، 10,9 كما تبلغ 12,3 في محلول تركيزه 0,5 مول/لتر.

تنصهر كربونات الصوديوم وكربونات البوتاسيوم بدون تفكك بعكس أملاح الكربونات الأخرى التي تتفكك بالتسخين مؤدية إلى انطلاق غاز الكربون وتشكل أوكسيد المعدن الموافق :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

تتأثر أملاح الكربونات جميعها بالحموض القوية مطلقة CO_2 :

$$Na_2CO_3 + 2\,HC\ell \rightleftharpoons 2\,NaC\ell + H_2O + CO_2$$

أما أملاح الكربونات الحمضية فتنحل في الماء أكثر من انحلال الأملاح المعتدلة، وتكون لمحاليل هذه الأملاح خاصة قاعدية كما أنها تسلك سلوك أملاح الكربونات المعتدلة نفسه مع الحموض القوية :

$$NaHCO_3 + HC\ell \rightleftharpoons NaC\ell + CO_2 + H_2O$$

5-3-3 ـ مركبات الكربون مع الكبريت

يتفاعل بخار الكبريت مع الكربون اللابلوري (الكوك والفحم الخشبي) المسخن مشكلاً ثنائي كبريتيد الكربون :

$$C + 2S \rightleftharpoons CS_2 \quad \Delta H = 63\ k.J.$$

إن CS_2 سائل بالشروط العادية إلا أنه يتبخر بسهولة ابتداء من الدرجة 46°م وهو عديم اللون ولا ينحل في الماء. وبخاره سام، وهو يشتعل بسهولة ويحترق في الأوكسيجين حسب التفاعل :

$$CS_2 + 3O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2SO_2$$

يعتبر ثنائي كبريتيد الكربون مُحِلا جيدا للشحوم والزيوت والمطاط واليود والكبريت والفوسفور. لذلك يستعمل لاستخلاص المركبات الدسمة من المواد الطبيعية كما أنه يستعمل بكثرة في صناعة النسيج (تحضير الحرير الاصطناعي) وفي مكافحة الحشرات.

ويتفاعل ثنائي كبريتيد الكربون مع الماء بدرجة حرارة تفوق 150°م مشكلا كبريتيد الهيدروجين وثنائي أوكسيد الكربون :

$$CS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2S$$

يتفاعل ثنائي كبريتيد الكربون مع بعض مركبات الكبريت مشكلا أملاح ثيو حمض الكربون H_2CS_3 المشابه لحمض الكربون H_2CO_3 :

$$CS_2 + S^{--} \rightleftharpoons CS_3^{--}$$

ومن أملاح هذا الحمض المركب K_2CS_3 الذي يحضر بتفاعل كبريتيد البوتاسيوم K_2S وثنائي كبريتيد الكربون. ويمكن عزل الحمض H_2CS_3 بتأثير أحد الحمضين HCl أو H_2SO_4 على أملاح الثيوكربونات.

يتفاعل CS_2 مع ثلاثي أوكسيد الكبريت (SO_3) مشكلا كبريتيد الكربونيل (أو كبريتيد أوكسيد الكربون) COS :

$$CS_2 + 3SO_3 \rightleftharpoons COS + 4SO_2$$

ويعتبر كبريتيد الكربونيل مركبا وسطا بين CS_2 و CO_2 من حيث تركيبه. وهو غاز عديم اللون والطعم، ينحل في الماء بشكل محدود ويتفكك فيه ببطء :

$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$$

يتفاعل ثنائي كبريتيد الكربون مع أوكسيد الكلور (I) (Cl_2O) مشكلا الفوسجين ($COCl_2$) وكلوريد الكبرتيل أو الثيونيل ($SOCl_2$)

$$CS_2 + 3Cl_2O \rightleftharpoons COCl_2 + 2SOCl_2$$

4-3-5 ـ مركبات الكربون مع النيتروجين

يتفاعل الكربون مع النيتروجين بدرجة عالية من الحرارة مشكلا C_2N_2 (السيانوجين) وهذا التفاعل ماص للحرارة، وهو لا يجري إلا بشكل محدود.

ومن المركبات النيتروجينية الهامة للكربون سيانيد الهيدروجين HCN والسيانوجين C_2N_2.

أ ـ سيانيد الهيدروجين HCN

سيانيد الهيدروجين سائل سام جدا (يكفي 50 مغ منه لقتل إنسان في بضع ثوان!)، وهو عديم اللون، سهل التطاير ذو رائحة خاصة، ينصهر بالدرجة − 13 °م ويغلي بالدرجة 26 °م.

ينحل سيانيد الهيدروجين في الماء، ومحاليله ذات خواص حمضية ضعيفة ($pK_a = 9,21$)، وهو أضعف من حمض الكربون ويتأين في الماء على النحو التالي :

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$$

وتتحلل أملاح السيانيد بالماء بشكل ملحوظ نظرا لضعف صفته الحمضية.

يحضر HCN بعدة طرق أهمها تفاعل أملاح السيانيد مع الحموض مثل :

$$H_2SO_4 + 2NaCN \rightleftharpoons 2HCN + Na_2SO_4$$

$$H_2S + 2AgCN \rightleftharpoons 2HCN + Ag_2S$$

يستعمل سيانيد الهيدروجين بشكل رئيسي في تحضير المركبات العضوية، بينما تدخل أملاحه في عملية استخلاص الذهب من خاماته الفقيرة.

وسيانيدات المعادن القلوية والقلوية الترابية سهلة الانحلال في الماء بعكس أملاح سيانيد المعادن الثقيلة، فجداء انحلال سيانيد الفضة، مثلا، يساوي $10,07 \times 10^{-14}$ بدرجة الحرارة 17,5 °م.

يميل الأيون CN^- إلى تشكيل مركبات معقدة مع المعادن الانتقالية وذلك بتفاعل كمية كبيرة من CN^- مع أملاح المعدن، مثال ذلك :

$$CrCl_3 + 6KCN \rightleftharpoons K_3[Cr(CN)_6] + 3(K^+ + Cl^-)$$

وتعرف على سبيل المثال الأيونات المعقدة التالية :

$[Cu(CN)_2]^-$: أيون ثنائي سيانو نحاس (I)

$[Ni(CN)_4]^{--}$: أيون رباعي سيانو نيكل (II)

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: أيون سداسي سيانو حديد (III)

ب ـ السيانوجين C_2N_2

يحضر غاز السيانوجين بعدة طرق، منها :

1 ـ أكسدة سيانيد الهيدروجين، في الحالة الغازية، بالهواء (باستعمال الفضة كحافز) أو بالكلور (باستعمال الكربون الفعّال كحافز) أو أيضا بثنائي أوكسيد النيتروجين NO_2 (باستعمال أوكسيد الكالسيوم كحافز).

$$2\,HCN + NO_2 \xrightleftharpoons{CaO} C_2N_2 + NO + H_2O$$

2 ـ أكسدة الأيون CN^- في محلول مائي بواسطة الأيون Cu^{++}

$$Cu^{++} + 2CN^- \rightleftharpoons CuCN + 1/2C_2N_2$$

3 ـ التفكك الحراري لسيانيد الزئبق أو سيانيد النحاس :

$$Hg(CN)_2 \xrightleftharpoons{\triangle} Hg + C_2N_2$$

$$2Cu(CN)_2 \xrightleftharpoons{\triangle} 2CuCN + C_2N_2$$

4 ـ تفاعل سيانيد الزئبق مع كلوريد الزئبق (II) بدرجة حرارة عالية وفق المعادلة :

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 \xrightleftharpoons{\triangle} Hg_2Cl_2 + C_2N_2$$

السيانوجين غاز عديم اللون، رائحته تشبه رائحة اللوز المرّ وهو سام جدا. تبلغ درجة انصهاره -34,4°م ودرجة غليانه -21°م.

ينحل السيانوجين ببطء وبكمية صغيرة في الماء أو الكحول أو الايثر وتكون محاليله غير ثابتة إذ يتفكك فيها السيانوجين مشكلا أجساما مختلفة منها حمض الأوكساليك :

$$C_2N_2 + 4H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + 2NH_3$$

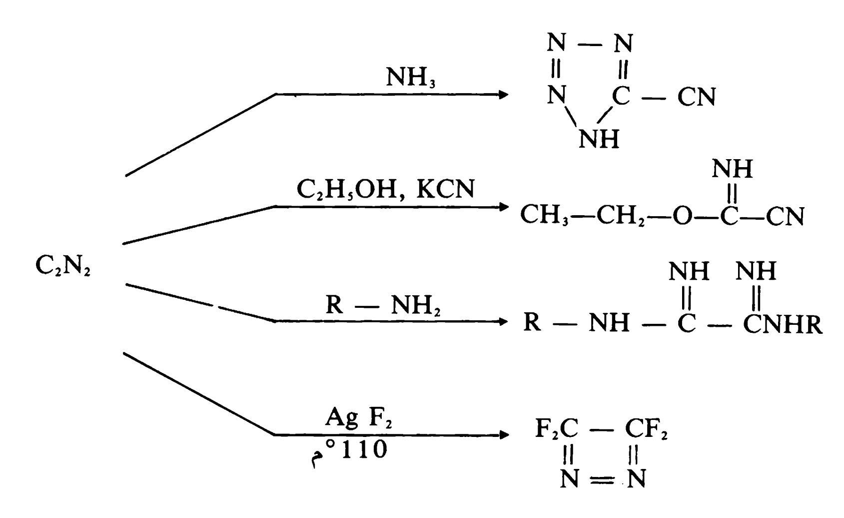
يتفاعل السيانوجين مع المحاليل القاعدية وفق التفاعل :

$$C_2N_2 + 2OH^- \rightleftharpoons CNO^- + CN^- + H_2O$$

يشبه هذا التفاعل تفاعل الهالوجينات مع القواعد :

$$X_2 + 2OH^- \rightleftharpoons X^- + XO^- + H_2O$$

للسيانوجين بنية خطية $N \equiv C - C \equiv N$ غير قطبية. ويبلغ طول الرابطة $C - C$ 1,37 Å وطول الرابطة $C \equiv N$ مقدار 1,13 Å يستعمل السيانوجين في كثير من التفاعلات العضوية نذكر منها :



5-3-5 ـ المركبات الهالوجينية للكربون

يشكل الكربون مع الهالوجينات مركبات من نوع CX_4. يتكون رباعي فلوريد الكربون CF_4 بالتفاعل المباشر بين الكربون وغاز الفلور بعكس المركبات المماثلة التي لا تحضر إلا بطرق غير مباشرة. كما يمكن تحضير رباعي فلوريد الكربون بتأثير رباعي كلوريد الكربون على فلوريد الفضة بالدرجة 300°م.

وتعرف للكربون مركبات فلورية أخرى تماثل في صيغها صيغ الألكانات C_nH_{2n+2} نذكر منها :

$$C_2F_6 \text{ ، } C_3F_8 \text{ ، } C_4F_{10} \text{ ، } C_6F_{14} \text{ و } C_7F_{16}$$

يعتبر رباعي كلوريد الكربون CCl_4 أهم المركبات الهالوجينية للكربون، فهو يستعمل كمحل للشحوم والزيوت والراتنجات. ويستعمل كمادة منظفة وهو يفضل على ثنائي كبريتيد الكربون CS_2 إذ أنه غير قابل للاشتعال، فاستعماله، لذلك، أقل خطورة عمليا ويستخدم CCl_4 في إطفاء الحرائق وكمخدر في الطب.

يمكن تحضير رباعي كلوريد الكربون بطرق متعددة أهمها :

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightleftharpoons CCl_4 + S_2Cl_2$$

يتم تحويل ثنائي كلوريد ثنائي الكبريت S_2Cl_2 الذي يتشكل في التفاعل السابق إلى رباعي كلوريد الكربون بتأثير ثنائي كبريتيد الكربون عليه بالدرجة 60°م وباستعمال كبريتيد الحديد (II) كحافز :

$$2S_2Cl_2 + CS_2 \xrightleftharpoons{FeS} CCl_4 + 6S$$

رباعي كلوريد الكربون، في الشروط الطبيعية، سائل عديم اللون ذو رائحة خاصة قليل الانحلال في الماء (0,8 غ في اللتر بالدرجة 20°م).

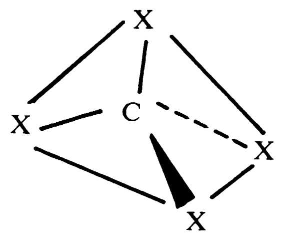
يتميز CCl_4 بخمول كيميائي ملحوظ، فهو لا يتفاعل مع الحموض أو القواعد إلا أنه يتفكك بالماء باستعمال الحديد أو الألومينيوم كحافز :

$$CCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4HCl$$

يستعمل CCl_4 كمادة أولية لتحضير المركبات الأخرى للكربون مع الهالوجينات، فيحضر رباعي بروميد الكربون بتفاعل CCl_4 مع بروميد الالومينيوم $AlBr_3$ بدرجة حرارة 100°م، ويحضر رباعي يوديد الكربون بتأثير رباعي كلوريد الكربون على يوديد الألومينيوم AlI_3 وثلاثي يوديد البزموت BiI_3.

تعرف للكربون مركبات هالوجينية مختلطة مثل ثنائي فلوريد ثنائي كلوريد الكربون CCl_2F_2 المعروف باسم «الفريون» (Freon) الذي يستعمل في أجهزة التبريد نظرا لانخفاض درجة غليانه (حوالي -30°م).

لمركبات الكربون الهالوجينية جزيئات على شكل رباعي وجوه منتظم تحتل مركزه ذرة الكربون ورؤوسه ذرات الهالوجين :



وليس للجزيئات CX_4 قطبية دائمة نظرا لبنيتها المتناظرة إلا أن قابلية الاستقطاب تتزايد من الفلوريد إلى اليوديد مما يفسر ارتفاع نقطة غليان المركبات CX_4 بالاتجاه نفسه كما يتناقص أيضا ثباتها بفعل الحرارة بالاتجاه نفسه بدليل تناقص قيم طاقات الروابط C—X.

ونورد في الجدول (5-9) بعض الخواص للمركبات CX_4.

المركب	الكثافة في الحالة السائلة	نقطة الانصهار (°م)	نقطة الغليان (°م)	طاقة الرابطة C-X(كيلوجول/مول)
CF_4	1,96	185-	128-	485
CCl_4	1,58	23-	76,7	327
CBr_4	3,42	93	190	285
CI_4	4,34	171	يتفكك قبل الغليان	213

الجدول (5-9)
بعض الخواص للمركبات CX_4

5-3-6 ـ المركبات الهيدروجينية للكربون

يتحد الكربون مع الهيدروجين بصورة مباشرة أو غير مباشرة مشكلا مركبات هيدروكربونية تدرس في الكيمياء العضوية.

5-3-7 ـ مركبات الكربون مع المعادن

لا يتفاعل الكربون مع المعادن إلا بدرجات حرارة عالية. يعتبر ثنائي كربيد الكالسيوم CaC_2 وكربيد التنغستين WC وكربيد ثنائي التنغستين W_2C من أهم مركبات الكربون مع المعادن. تحضر هذه المركبات بصورة عامة بتفاعل الكربون مع أوكسيد المعدن بدرجة حرارة مرتفعة.

يحضر ثنائي كربيد الكالسيوم بتسخين الفحم مع أوكسيد الكالسيوم في فرن كهربائي وفق التفاعل :

$$CaO + 3C \rightleftharpoons CO + CaC_2$$

كربيد الكالسيوم جسم بلوري عديم اللون يتألف من الأيونات Ca^{2+} و C_2^{2-}، لكنه يظهر عادة على شكل جسم صلب رمادي اللون لتلوثه ببقايا الكربون. يستعمل ثنائي كربيد الكالسيوم كمادة أولية لتحضير الأسيتيلين (C_2H_2) وعدة مواد عضوية أخرى، كما يستعمل في المصابيح للانارة :

$$CaC_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

تتميز مركبات الكربون مع التنغستين بقساوة عالية جدا مما يجعلها تستعمل عوضا عن الماس في بعض الأحيان.

وتجدر الملاحظة إلى أن الكربون يشكل مع البور والسيليكون مركبات تشبه مركباته مع المعادن وهي B_4C و SiC. وتكون الروابط في هذين المركبين تساهمية نظرا لتقارب قيم كهرسلبية العناصر المتحدة.

يحضر كربيد السيليكون المعروف باسم الكربورندوم (Carborundum) بتسخين مزيج من الفحم وأوكسيد السيليكون الرملي في فرن كهربائي بدرجة حرارة تناهز 2000°م وهو جسم صلب شديد القساوة والمقاومة للحرارة مما يجعله يستعمل كعامل حك للسطوح وفي بناء الأفران ذات الحرارة العالية.

4-5 ـ السيليكون

يأتي السيليكون في المرتبة الثالثة بعد الهيدروجين والأوكسيجين من حيث وفرته في الطبيعة، وهو يعتبر أهم عنصر في القشرة الأرضية (27,72 %) التي يوجد فيها على شكل سيليكا (SiO_2) وأملاح سيليكات وألومينو سيليكات.

يحضر السيليكون النقي باختزال السيليكا بمعدن كهرإيجابي كالمغنيزيوم أو الألومينيوم.

$$SiO_2 + 2Mg \rightleftharpoons 2MgO + Si$$

$$3SiO_2 + 4Al \rightleftharpoons 2Al_2O_3 + 3Si$$

ويمكن اختزال السيليكا بالكربون أو بكربيد الكالسيوم

$$SiO_2 + 2C \rightleftharpoons Si + 2CO$$

$$3\ SiO_2 + 2\ CaC_3 \rightleftharpoons 3Si + 2CaO + 4CO$$

تتطلب هذه التفاعلات كلها درجات عالية من الحرارة، كما أنها لا تتم بسرعة ملحوظة إلا إذا انطلقنا من مزيج مسحوق للسيليكا والجسم المختزل. والسيليكون المحضر بهذه الطرق مسحوق بني اللون.

يحضر السيليكون الممزوج بالحديد بالاختزال الحراري للسيليكا المخلوطة بالفحم وخامات الحديد. وتؤدي هذه العملية إلى تكوين أشابات Fe-Si محتوية على نسب مختلفة من السيليكون حسب الرغبة.

يحضر السيليكون بدرجة عالية من النقاوة من رباعي كلوريد السيليكون ($SiCl_4$) أو

ثلاثي كلورو السيلان ($SiHCl_3$) اللذيْن ينقيان بالتقطير أولا ثم يختزلان بالهيدروجين للحصول على السيليكون النقي.

يستخدم السيليكون الشديد النقاوة، بعد إضافة كميات ضئيلة من عناصر أخرى إليه، في صناعة أشباه الموصلات* التي هي أساس الثورة الالكترونية الحديثة.

5-4-1 ـ الخواص الفيزيائية والكيميائية للسيليكون

للسيليكون شكل بلوري تماثل بنيته تلك التي للماس، ولونه رمادي غامق، أما السيليكون المسحوق فلونه رمادي-بني وهو مؤلف من بلورات دقيقة لها أيضا بنية الماس.

للسيليكون، في الحالة الصلبة، قساوة عالية (7,0)، لكنه سهل الانكسار. تبلغ كثافة السيليكون 2,33 وينصهر بالدرجة 1415°م ويغلي بالدرجة 2260°م.

السيليكون البلوري خامل كيميائيا : فهو لا يذوب في الحموض بما في ذلك حمض فلوريد الهيدروجين، كما أنه لا يتفاعل مع الأوكسيجين أو الهيدروجين إلا بدرجات الحرارة العالية. أما مسحوق السيليكون فهو ذو فعالية ملحوظة : يذوب بسهولة في حمض فلوريد الهيدروجين، ويتفاعل مع الأوكسيجين والهالوجينات في درجات من الحرارة منخفضة نسبيا. يعود هذا الاختلاف في السلوك الكيميائي بين السيليكون البلوري ومسحوق السيليكون إلى درجة تجزئة العنصر وحجم دقائقه، ومساحة السطح وإمكانية وجود شوائب.

5-4-2 ـ أوكسيد السيليكون أو السيليكا SiO_2

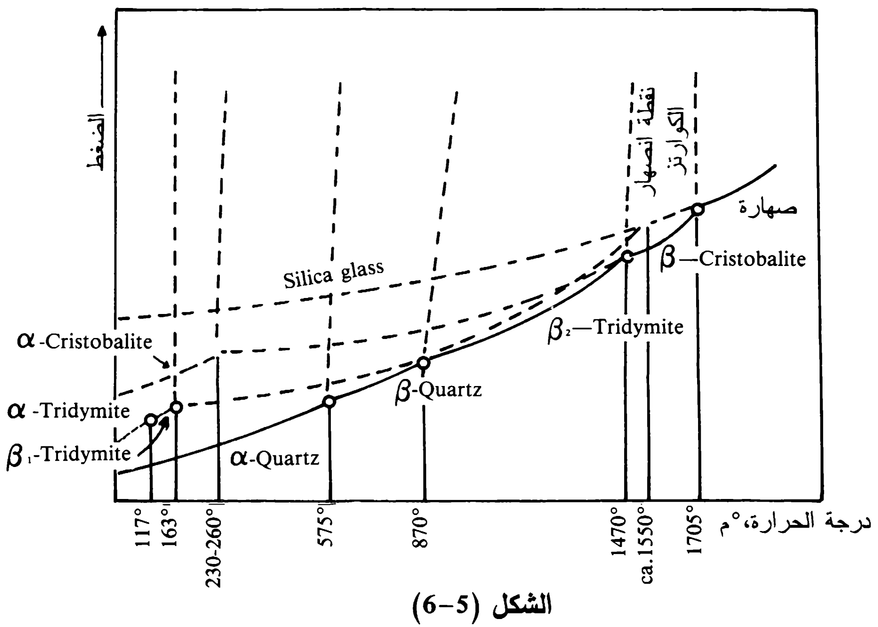
يطلق، عادة، اسم السيليكا على ثنائي أوكسيد السيليكون، ويعتبر هذا الأوكسيد من أهم مركبات السيليكون. تنتج السيليكا من التفاعل المباشر بين السيليكون والأوكسيجين بدرجة حرارة حوالي 500°م ويرافق هذا التفاعل انتشار كمية كبيرة من الحرارة :

$$Si + O_2 \rightleftharpoons SiO_2 \quad \triangle H = - 848{,}5 \text{ k.J.}$$

للسيليكا البلورية ثلاثة أشكال هي : الكوارتز والتريديميت والكريستوباليت. ولكل من هذ الأشكال حالتان α و β . تتميّز الحالة الأولى بثباتها بدرجات الحرارة المنخفضة نسبيا، وتتميز الثانية بثباتها بدرجات الحرارة العالية.

ويمكن للسيليكا أن تتحول من شكل إلى آخر أو من حالة إلى أخرى حسب درجة الحرارة والضغط. من ذلك مثلا تحول الكوارتز من α إلى β بدرجة حرارة 573°م، ومن β إلى التريديميت β بالدرجة 870°م ومن التريديميت β إلى الكريستوباليت بالدرجة 1470°م. يبين الشكل (5-6) مخطط الأطوار للسيليكا.

* يُرجَعُ، للاستزادة، إلى الفقرة (4-4-2) من الكتاب الأول «الذرات والجزيئات» من هذه السلسلة.

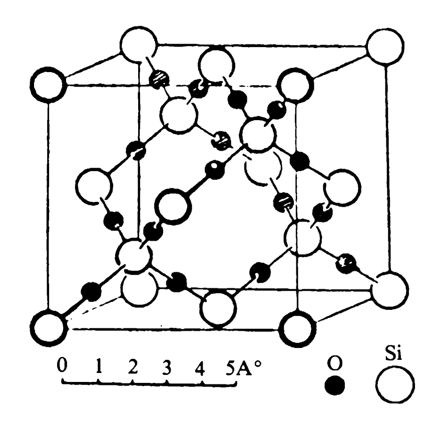


الشكل (5-6)

مخطط الأطوال للسيليكا (SiO_2) حسب درجة الحرارة والضغط

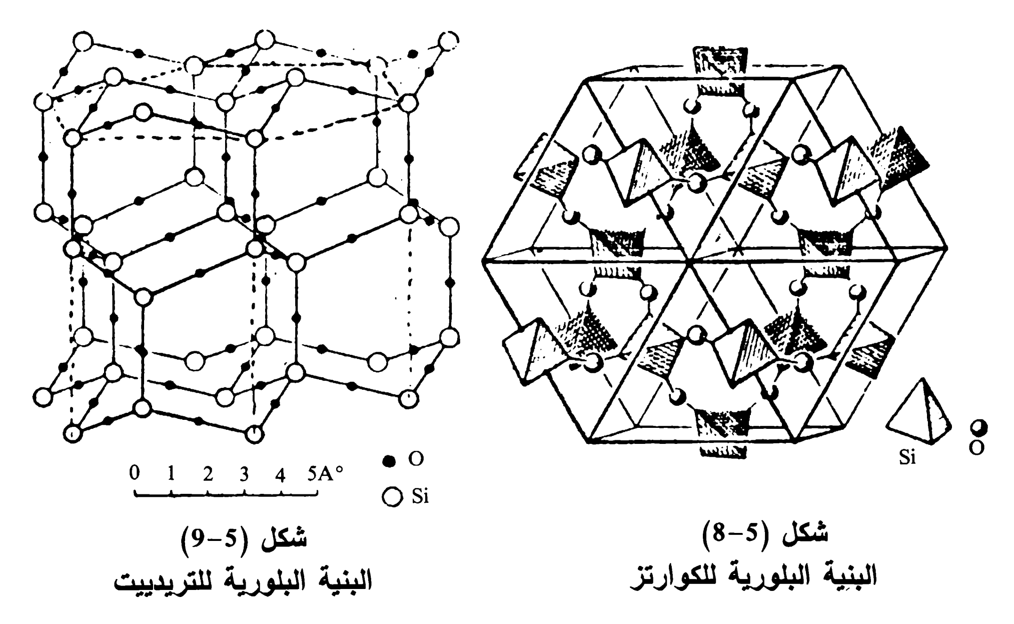
يرتبط السيليكون، في أشكال السيليكا جميعها، بأربع ذرات أوكسيجين موزعة على رؤوس رباعي وجوه منتظم وتقع ذرة السيليكون في مركزه. وترتبط كل ذرة أوكسيجين بذرتين من السيليكون وللروابط Si-O صفة أيونية واضحة.

تتوزع ذرات السيليكون في الكريستوباليت بالشكل نفسه الذي تتوزع بها ذرات الكربون في الماس مع إضافة ذرة أوكسيجين بين كل ذرتي سيليكون متجاورتين كما هو مبيّن في الشكل (5-7).



الشكل (5-7)

البنية البلورية للكريستوباليت



شكل (5-9)
البنية البلورية للتريديميت

شكل (5-8)
البنية البلورية للكوارتز

تنصهر السيليكا بدرجة حرارة 1713°م، وبتبريد السيليكا ببطء، تتشكل مادة لا بلورية لها شكل الزجاج هي الزجاج الكوارتزي.

تبين دراسة السيليكا الزجاجية بالأشعة السينية أن هذا الجسم لا يتألف من جزيئات SiO_2 بل هو عبارة عن شبكة ترتبط فيها ذرات السيليكون بذرات الأوكسيجين، وتتوزع ذرات الأوكسيجين على رؤوس رباعي وجوه منتظم تحتل مركزه ذرة سيليكون وتتوزع المجموعات رباعية الوجوه SiO_4 بصفة عشوائية.

بالاضافة إلى السيليكا الزجاجية، تعرف للسيليكا عدة أشكال غير بلورية تختلف عن بعضها من حيث بنيتها، من ذلك الكيزيلغور (Kieselguhr) وهو عبارة عن مسحوق أبيض اللون ناتج عن نزع الماء من هلام السيليكا المترسب من المحاليل، والأوبال (Opal) الذي يصادف في الطبيعة على شكل أحجار ذات ألوان متنوعة نظرا لاحتوائها على شوائب مختلفة كالكربون وغيره.

الزجاج الكوارتزي شفاف، ومعامل تمدده الحراري صغير، لذا يستعمل في صنع زجاج النوافذ والأواني المنزلية والأدوات المخبرية، كما يستعمل أيضا في صنع العدسات الرقيقة والمواشير، وتدخل السيليكا في صناعة أنواع خاصة من الآجر الذي يتمتع بمقاومة عالية للحرارة. لذا يستفاد منه في بناء الأفران.

لا تنحل السيليكا في الماء، وهي لا تتأثر بالحموض ما عدا حمض فلوريد الهيدروجين الذي يشكل معه أيون سداسي فلورو السيليكون $[SiF_6]^{--}$:

$$SiO_2 + 6\,HF \rightleftharpoons [SiF_6]^{--} + 2H_3O^+$$

تتفاعل السيليكا ببطء مع القواعد مشكلة أملاح حمض السيليس H_2SiO_3 (وسيليكات الهيدروجين)

$$SiO_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SiO_3 + H_2O$$

إن الصيغة العامة للسيليكا المميهة هي $xSiO_2\text{-}yH_2O$. وتتغير قيمتا x و y حسب الظروف التي يتم فيها ترسيب الحمض. لذا يعتبر حمض السيليس مزيجا من عدة حموض مختلفة من حيث النسبة y/x مثل : $2SiO_2.H_2O$ ، $SiO_2.H_2O$ ، $2SiO_2.3H_2O$ ، $SiO_2.2H_2O$.

وبإضافة حمض ما إلى محاليل السيليكات، يتشكل حمض السيليس الذي لا يترسب للحال في غالب الأحيان، بل يبقى في حالة غروية ثم يتحول ببطء إلى جسم هلامي (Hydrogel) يعرف بهلام السيليكا (Silicagel). يعزى عدم الترسب الفوري للسيليكا إلى تشكيل جزيئات أحادية $SiO_2.H_2O$ في مرحلة أولى ثم تتكثف هذه الجزيئات بفقدان ماءها مشكلة جزيئات تزداد ضخامتها تدريجيا إلى حدّ تصبح فيه غير قابلة لتشكيل معلق. وقد لا يؤدي تشكل مثل هذه الجزيئات الضخمة إلى ترسيب حمض السيليس في بعض الأحيان إذ يبقى على شكل متبعثرات غروية (Colloïde)، ويمكن اعتبار المحلول الحاصل وسطا بين المحلول الجزيئي والمعلق (Suspension).

يتميز هلام السيليكا بمساحة سطح وبقدرة امتزاز عاليتين. لذا فهو يستعمل في المجالين الصناعي والمخبري لتخليص الغازات من رطوبتها ولنزع الكبريت من البترول الخام، وله تطبيقات هامة في تحضير الحوافز التي يلعب فيها، عامة، دور الحامل.

ومحلول الجزء الذائب من حمض السيليس في الماء ذو خواص حمضية ضعيفة جدا، إذ يبلغ ثابت التأين الأول 3×10^{-10} والثاني 2×10^{-12} على الترتيب. ولذلك تكون لمحاليل أملاحه مع المعادن القلوية خواص قاعدية واضحة.

ويتحرر حمض السيليس من محاليل أملاحه بفعل العديد من الحموض وحتى الضعيفة منها مثل حمض الكربون :

$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + Na_2CO_3$$

لا تعرف للسيليكون حموض تحوي في تركيبها روابط من نوع O—O (أوكسجين مكرر = Peroxy-acids).

3-4-5 ـ أملاح السيليكان

تعرف أملاح لمختلف حموض السيليس $xSiO_2.yH_2O$. وتنتج أبسط أملاح السيليكات من استبدال الهيدروجين في الحمض، كليا أو جزئيا، بمعدن كما في الأملاح الآتية :

Na_2SiO_3 ملح مشتق من الحمض $SiO_2.H_2O$

$Na_6Si_2O_7$ ملح مشتق من الحمض $2SiO_2.3H_2O$

$Mg_3H_4Si_2O_9$ ملح مشتق من الحمض $2SiO_2.5H_2O$

تصادف في الطبيعة أملاح سيليكات أكثر تعقيدا في تركيبها وبنيتها البلورية من الأملاح السابقة. وتشتق هذه الأملاح من حموض صيغتها العامة $zM_2O_3.xSiO_2.yH_2O$. وأملاح الألومينوسيليكات من أهم مكونات القشرة الأرضية وهي توافق الصيغ التالية :

$K_2Al_2Si_6O_{16}$	أو	$K_2O.Al_2O_3 . 6SiO_2$	الأورتوكلاز (orthoclase)
$Na_2Al_2Si_6O_{16}$	أو	$Na_2O.Al_2O_3 . 6SiO_2$	الآلبيت (Albite)
$CaAl_2Si_2O_8$	أو	$CaO.Al_2O_3 . 2SiO_2$	الآنورثيت (Anorthite)

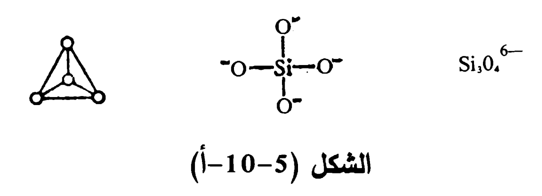
وقد تبين من دراسة بنية السيليكات بالأشعة السينية أن الوحدة الرئيسية في بناء السيليكات هي رباعي الوجوه SiO_4، تحتل ذرات الأوكسيجين رؤوسه وذرة السيليكون مركزه. وقد يكون هذا الرباعي مفردا، أو تشترك الرباعيات بذراتها الأوكسيجينية فتشكل مجموعات صغيرة، مجموعات حلقية صغيرة، سلاسل طويلة جدا، أو صفائح متناهية في حدودها.

أ ـ الأملاح التي تكون فيها الرباعيات SiO_4 منفصلة عن بعضها : هذه البنية ممكنة في الأحوال التي تكون فيها نسبة الأوكسيجين للسيليكون مساوية أربعة كما هو الحال في المركبات :

Be_2SiO_4 ، Mg_2SiO_4 ، Zn_2SiO_4 ، $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$

أو أكثر من أربعة كما هو الحال في $CaTiOSiO_4$.

وهذه الأملاح تحوي الأيون SiO_4^{4-}، وتحاط فيها الأيونات الموجبة بـذرات الأوكسيجين (الشكل 5-10-أ).



الشكل (5-10-أ)

ب ـ الأملاح التي يتشارك فيها رباعيا وجوه بأوكسيجين واحد، أي يصبح الأيون $Si_2O_7^{6-}$ الوحدة الرئيسية كما هو الحال في المركب $Se_2Si_2O_7$ (الشكل 5-10-ب).

$Si_2O_7^{6-}$

الشكل (5–10–ب)

ج ـ الأملاح التي يرتبط فيها رباعي الوجوه SiO_4 برباعي وجوه مجاورين، مما يؤدي إلى تكوين الأيون الحلقي $Si_3O_9^{6-}$ (الشكل 5–10–ج) كما هو الحال في المركبين $BaTiSi_3O_9$ و $Ca_3Si_3O_9$،:

$Si_3O_9^{6-}$

الشكل (5–10–ج)

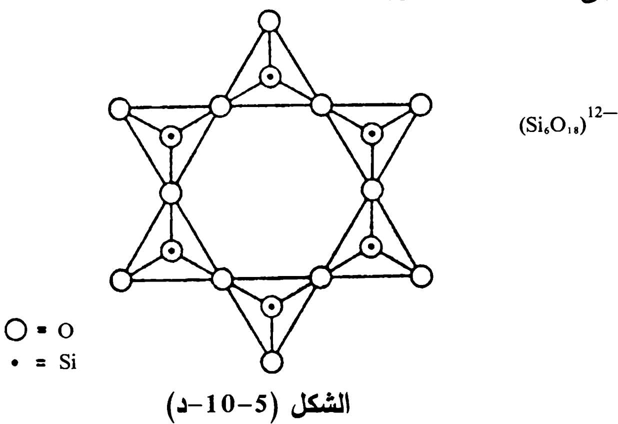
أو سلسلة $(SiO_3)_n^{2n-}$ (الشكل 5–10–جَ) كما في المركبات :

$LiAl(SiO_3)_2$ ، $Ca_2(SiO_3)_2$ ، $CaMg(SiO_3)_2$.

SiO_3^{2-}

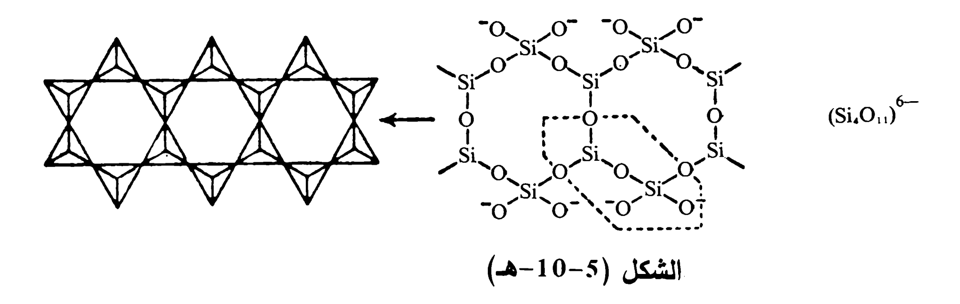
الشكل (5–10–جَ)

د ـ الأملاح التي تشترك فيها ستة رباعيات وجوه بذرات الأوكسيجين لتكوّن $Si_6O_{28}^{18-}$ على شكل حلقة كما هو مبين في الشكل (5–10–د). ونذكر من المركبات التي تنتمي إلى هذه الفصيلة البيريل $Al_2Be_3Si_6O_{18}$.



الشكل (5–10–د)

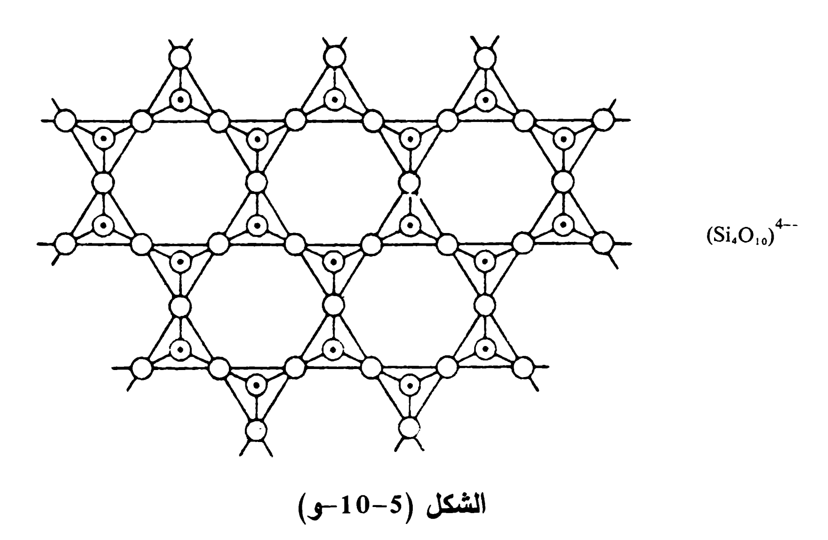
هـ ـ الأملاح التي تلتحم فيها سلسلتان متوازيتان بذرات أوكسيجين لتكوّن سلاسل مزدوجة تكون الوحدة فيها $Si_4O_{11}^{6-}$ كما هو مبين في الشكل (5-10-هـ)، ومثال ذلك المركب $Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$.



الشكل (5-10-هـ)

و ـ الأملاح التي تتحد فيها السلاسل مع بعضها بصورة تامة فتتألف بنية صفيحية لها التركيب $(Si_2O_5)_n^{2n-}$. وتصبح ثلاث ذرات أوكسيجين مشتركة في رباعي الوجوه SiO_4، ويسلك الأوكسيجين الرابع وكأنه يحوي تكافؤا حرا كما هو مبين بالشكل (5-10-و)، ومن الأمثلة على ذلك المركبان :

$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ و $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2.Mg(OH)_2$



الشكل (5-10-و)

ز ـ الأملاح التي تتشارك فيها رباعيات الوجوه SiO_4 برؤوسها الأربعة فتنتج بنية فراغية هي بنية السيليكا $(SiO_2)_n$. وهذا يوافق تركيب السيليكا باعتبارها جزيئا ضخما.

قد تحل مكان بعض ذرات السيليكون في هذه البنية ذرات ألومينيوم، فيحدث نقص في عدد الشحنات الموجبة. وللمحافظة على الاعتدال الكهربائي للمركب، تتحتم إضافة

أيونات موجبة في الشبكة مثل Li^+ و Na^+ و NH_4^+ وغيرها. يطلق على المركبات الناتجة عن الاستبدال الجزئي للسيليكون بالألومينيوم وأيونات موجبة أخرى اسم « الألومينوسيليكات » (Aluminosilicates).

توجد في الطبيعة عدة مركبات ألومينوسيليكات، وحاليا يحضر البعض منها اصطناعيا. نذكر من الألومينوسيليكات الموجودة بكثرة في الطبيعة : الأورتوكلاز (Orthoclase) $KAL\ Si_3O_8$ التي تكتب أيضا على النحو التالي $K\ [(AlO_2)(SiO_2)_3]$، والآنورثيت (Anorthite) $CaAl_2Si_2O_8$ التي يمكن كتبة صيغتها كما يلي : $Ca[(AlO_2)_2(SiO_2)_2]$:

نلاحظ في الأورتوكلاز أن ربع المجموعات SiO_4 قد استبدلت بالمجموعات AlO_4، وللمحافظة على الاعتدال الكهربائي أضيف أيون K^+ لكل أيون Al^{3+}. أما في الآنورثيت، فتبلغ نسبة الابدال Al/Si اثنين وقد أضيف أيون Ca^{++} لكل زوج من أيونات الألومينيوم.

يعتبر الزيوليت أهم أملاح الألومينوسيليكات فهو يحوي على فراغات في شبكته البلورية يمكن ملؤها بجزيئات الماء أو جزيئات أخرى ذات حجم مناسب، أي تقوم حينئذ بدور عامل امتزاز نوعي يجعله كثير الاستعمال في تحضير الحوافز لتنشيط التفاعلات الكيميائية. كما أنه يستخدم في عمليات إبدال الأيونات الموجبة لعدة مركبات (ioru-exchanger) وفي الحصول على الماء العذب :

$$Na_3Ca[(AlO_2)_5(SiO_2)_5].6H_2O + Ca^{++} \longrightarrow NaCa_2[(AlO_2)_5(SiO_2)_5].6H_2O + 2Na^+$$

ويمكن استرجاع الزيوليت بالتفاعل المعاكس بإضافة محلول ملحي يحتوي على أيونات الصوديوم دون أن تتأثر الشبكة البلورية للزيوليت.

5-4-4 ـ هاليدات السيليكون

يشكل السيليكون هاليدات صيغتها SiX_4 لها بنية رباعية الوجوه يكون تهجين السيليكون فيها من نوع sp^3. كما تعرف للسيليكون مركبات هاليدية أخرى صيغتها SiX_6.

تستحضر المركبات SiX_4 بالتفاعل المباشر بين السيليكون والهالوجين :

$$Si + 2X_2 \longrightarrow SiX_4$$

والمركبات SiX_4 ثابتة ويتناقص ثباتها من الفلور إلى اليود، إلا أنها تتفكك بسهولة بتأثير الماء حتى في الشروط العادية. ويبين الجدول (5-10) بعض خواص المركبات SiX_4 و SiX_6.

الخاصيات \ المركب	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4	Si_2F_6	Si_2Cl_6	Si_2Br_6	Si_2I_6
حالة المركب في درجة الحرارة25°م	غاز	سائل	سائل	صلب	غاز	سائل	سائل	صلب
نقطة الانصهار،(°م)	77 –	70 –	5,2	120,5	18,7 –	2,5	–	250
نقطة الغليان،(°م)	95 –	57,5	152,8	287,5	19,1–	147	240	–
حرارة التشكل (كيلوجول)	1312	650	372	27,5	–	–	–	–

الجدول (5-10)
بعض خواص هاليدات السيليكون

يعتبر رباعي الفلوريد SiF_4 ورباعي الكلوريد $SiCl_4$ أهم هاليدات السيليكون.

يحضر رباعي فلوريد السيليكون بتسخين مزيج من ثنائي أوكسيد الكالسيوم وأوكسيد السيليكون وحمض الكبريت (VI) المركّز :

$$2CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 \rightleftharpoons SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

ويجب الانتباه إلى ضرورة نزع الماء مباشرة بواسطة حمض الكبريت حتى لا يتفكك رباعي فلوريد السيليكون وفق التفاعل :

$$2SiF_4 + 8H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + H_2[SiF_6] + 2HF$$

رباعي فلوريد السيليكون سام جدا، وهو عديم اللون وشديد الثبات نظرا لكِبر حرارة تشكله، ويؤدي إلى حدوث ضباب كثيف في جو رطب.

يتفاعل SiF_4 مع فلوريد الهيدروجين مشكلا حمضا قويا جدا يدعى سداسي فلوروسيليكون الهيدروجين $H_2[SiF_6]$ وذلك حسب التفاعل :

$$SiF_4 + 2HF \rightleftharpoons H_2[SiF_6]$$

يستعمل الحمض $H_2[SiF_6]$ النقي كمطهِّر، أما أملاحه مع عنصري الصوديوم والباريوم فتستخدم في مكافحة الحشرات وتستعمل أملاحه مع المغنيزيوم والألومينيوم والزنك في عدة مجالات كالبناء حين يتطلب الأمر ملاطا أكثر مقاومة لنفوذ السوائل. وتفسر هذه الخاصة الأخيرة بتكوين مسحوق دقيق مركب من CaF_2 و H_2SiO_3 قادر على سد مسام الملاط.

يحضر رباعي كلوريد السيليكون بامرار غاز الكلور على مزيج مسخن من السيليكا والكربون :

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + 2CO$$

رباعي كلوريد السيليكون سائل عديم اللون يشكل بوليميرات بالتسخين إلى درجة عالية من الحرارة كما يمكن الحصول على السلسلة $(SiCl)_n$ التي تشبه في بنيتها المركبات $(CF)_n$.

5-4-5 ـ مركبات السيليكون الهيدروجينية (Silanes)

تحضر المركبات الهيدروجينية للسيليكون بفعل حمض الهيدروكلوريك الممدد على سيليد المغنيزيوم $MgSi_2$ فيتشكل مزيج من المركبات الهيدروجينية مثل SiH_4 ، Si_2H_6، Si_3H_8 و Si_4H_{10}،ويحتمل أيضا تشكيل المركبين Si_5H_{12} و Si_6H_{14}. وتتناقص نسبة وجود هذه السيلانات في المزيج بتزايد كتلها الجزيئية، ويمكن فصل الهيدريدات المختلفة عن بعضها بالتقطير التجزيئي في جو خال من الهواء نظرا لسرعة اشتعالها بالأوكسيجين.

تشبه السيلانات المركبات الهيدروجينية المشبعة للكربون C_nH_{2n+2} من حيث البنية والخواص الفيزيائية.

ونورد في الجدول (5-11) بعض خواص السيلانات.

المركب	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
نقطة الغليان (°م)	112 -	14 -	53	84
نقطة الانصهار(°م)	185 -	129 -	117 -	94 -
الوزن النوعي في الحالة الغازية، (غ/لتر)	1,44	2,86	4,15	5,48
الكثافة في الحالة السائلة	0,68	0,686	0,743	0,79

الجدول (5-11)
الخواص الفيزيائية للسيلانات

السيلانات مواد عديمة اللون ولها رائحة معينة وهي سامة جدا ويتناقص ثباتها بازدياد عدد ذرات السيليكون فيها. تتميز السيلانات بفاعلية عالية بعكس مركبات الكربون

الهيدروجينية المماثلة. فهي تحترق في الهواء مشكلة أوكسيد السيليكون وماء وتنتشر كمية كبيرة من الحرارة :

$$SiH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons SiO_2 + 2H_2O \quad \triangle H = -1294 \text{ k.J.}$$

وبالمقارنة فإن كمية الحرارة المنتشرة من احتراق CH_4 تساوي 893 كيلوجول. وهي تتفاعل ببطء مع الماء وينطلق الهيدروجين :

$$SiH_4 + 4H_2O \rightleftharpoons SiO_2.2H_2O + 4H_2$$

ويمكن استبدال الهيدروجين في رباعي هيدريد السيليكون تدريجيا بالهالوجينات وينتج عن ذلك مركبات من نوع SiH_nX_{4-n} مثل : SiH_2Br_2 ، $SiHCl_3$ ، SiH_3Cl...

6-4-5 ـ المركبات العضوية للسيليكون

يشكل السيليكون مع بعض الجذور العضوية مركبات من نوع SiR_4 حيث R جذر عضوي مَثل : $-CH_3$ ، $-C_2H_5$ ، $-C_3H_7$ ، ....

تتميز هذه المركبات بثبات نسبي فهي لا تحترق في الهواء ولا تتفكك في الماء ولا تذوب فيه. تستحضر المركبات SiR_4 بتأثير الصوديوم على مزيج من رباعي كلوريد السيليكون وكلوريد «الألكيل» RCl :

$$SiCl_4 + 8Na + 4\,RCl \rightleftharpoons 8NaCl + SiR_4$$

وهذه الطريقة في الاستحضار مجدية جدا عندما يكون R جذرا أروماتيا (Aromatic radical).

تعرف للسيليكون مركبات عضوية تدعى السيليكونات (Silicones)، وهي ناتجة عن استبدال جزئي للأوكسيجين في أوكسيد السيليكون بجذور عضوية كالميثيل $-CH_3$ أو الاثيل $-C_2H_5$ بصورة تبقى فيها ذرات السيليكون مرتبطة ببعضها بذرات الأوكسيجين. تكتب صيغ هذه المركبات على النحو التالي :

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & R & & & & R & & & & R & & \\ & & | & & & & | & & & & | & & \\ O & - & Si & - & O & - & Si & - & O & - & Si & - & O \\ & & | & & & & | & & & & | & & \\ & & R & & & & R & & & & R & & \end{array}$$

السيليكونات مواد لزجة وهي قليلة التأثر بالحرارة، ولذلك فإنها تستعمل في تشحيم الآلات المستخدمة في شروط حرارية غير عادية كما تستعمل في ملء الأعمدة الكروماتوغرافية. ويمكن تحضير سيليكونات صلبة لها بنيه ثلاثية الأبعاد تستعمل خاصة كعوازل كهربائية.

7-4-5 ـ المركبات الأخرى للسيليكون

كبريتيد السيليكون

يشكل السيليكون والكبريت مركبين هما كبريتيد السيليكون SiS وثنائي كبريتيد السيليكون SiS_2. يحضر الأول بتفاعل أوكسيد السيليكون SiO_2 مع كبريتيد معدن مثل FeS أو ZnS و Al_2S_3 بوجود الكربون وبدرجة حرارة تتراوح بين 1340°م و 1400°م :

$$SiO_2 + FeS + 2C \rightleftharpoons SiS + Fe + 2CO$$

SiS جسم صلب لا بلوري برتقالي اللون يتسامى بالدرجة 950°م تحت ضغط يناهز 25 ملم زئبق.

يحترق كبريتيد السيليكون في جو من الأوكسيجين مشكلا السيليكا وثنائي أوكسيد الكبريت :

$$SiS + 2O_2 \rightleftharpoons SiO_2 + SO_2$$

ويتفاعل كبريتيد السيليكون بشدة مع الماء وينطلق كبريتيد الهيدروجين.

أما مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم في الماء فيحصل التفاعل :

$$SiS + 2KOH \rightleftharpoons SiO_2 + K_2S + 2H_2$$

وينهج تفاعل ثنائي أوكسيد السيليكون مع مركبات الكبريتيد للمعادن التي سبق ذكرها إلى تكوين ثنائي كبريتيد السيليكون SiS_2 بدرجة حرارة تفوق 1400°م.

$$SiO_2 + 2FeS + 2C \xrightarrow{(1650°م)} SiS_2 + 2Fe + 2CO$$

كما يمكن تحضير المركب SiS_2 بصهر مزيج من السيليكون اللابلوري مع كمية كبيرة من الكبريت.

ثنائي كبريتيد السيليكون جسم صلب أبيض أو عديم اللون حسب نقاوته وتتكون بلوراته من سلاسل كما هو مبيّن في الشكل (5-11) :

```
     S       S       S       S       S
 Si      Si      Si      Si      Si      Si
     S       S       S       S       S
```

الشكل (5-11)

يحترق ثنائي كبريتيد السيليكون في الهواء مشكلا السيليكا وثنائي أوكسيد الكبريت (SO_2) كما أنه يُختزل بأوكسيد الكربون متحولا إلى كبريتيد السيليكون بدرجة حرارة تناهز 1100°م، لكنه لا يختزل بالهيدروجين :

$$SiS_2 + CO \rightleftharpoons SiS + COS$$

يتفكك ثنائي كبريتيد السيليكون بالماء وفق التفاعل :

$$SiS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 2H_2S$$

نتريد السيليكون (Si_3N_4)

يتحد السيليكون مع النيتروجين بدرجة حرارة تفوق 1300°م مشكلا رباعي نيتريد ثلاثي السيليكون (Si_3N_4) وهو مسحوق رمادي اللون يتفاعل مع بخار الماء بدرجة حرارة عالية مكونا أوكسيد السيليكون والنشادر.

لا يتأثر المركب Si_3N_4 بالحموض الممدة باستثناء حمض فلوريد الهيدروجين الذي يشكل معه رباعي فلوريد السيليكون وسداسي فلورو سيليكون ثنائي الأمونيوم :

$$Si_3N_4 + 16HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2(NH_4)_2[SiF_6]$$

كربيد السيليكون (SiC)

يتفاعل أوكسيد السيليكون مع الكربون اللابلوري بدرجة حرارة تساوي 2000°م ويشكل كربيد السيليكون SiC المعروف باسم «الكربورندوم» (Carborindum) :

$$SiO_2 + 3C \rightleftharpoons 2CO + SiC$$

كربيد السيليكون جسم صلب شديد القساوة فهو يأتي مباشرة بعد الماس في سلم القساوة، مما يجعله كثير الاستعمال في حك سطوح المواد القاسية. كما أنه يتميز بناقلية كهربائية ومقاومة للحرارة عاليتين تجعلانه كثير الاستعمال في صنع الأفران الكهربائية.

مركبات السيليسيد مع المعادن

يتحد السيليكون مع العناصر ذات الكهرسلبية المنخفضة وخاصة منها المعادن مشكلا أجساما شبيهة بالمركبات الناتجة عن اتحاد المعادن مع بعضها.

لا تتأثر مركبات السيليسيد مع المعادن بالماء أو بالحموض الممدة باستثناء مركباته مع الليثيوم (Li_6Si_2) ومع المعادن القلوية الترابية التي تتفاعل مع الحموض وينطلق الهيدروجين ورباعي هيدريد السيليكون.

يلاحظ أن معظم مركبات السيليسيد للمعادن لا تتوافق صيغتها مع التكافؤ العادي للسيليكون والمعدن المتحد معه، كما يتضح من الأمثلة التالية : $CaSi$ ، $SrSi$ ، $SrSi_2$ ، $BaSi$ و $BaSi_3$. كما تعرف المركبات Mg_2Si و Ca_2Si.

ويمكن تحضير مركبات السيليسيد للمعادن بإحدى الطريقتين :

- صهر مزيج من السيليكون والمعدن المطلوب
- اختزال أوكسيد السيليكون بكمية كبيرة من المعدن المطلوب.

5-4-8 ـ الزجاج والاسمنت*

أ ـ الزجاج

لا يعرف تاريخ اختراع الزجاج فقد عثر في بعض القبور المصرية على أوان زجاجية يرجع عهدها إلى 3500 ق.م كما استعمله البحارة الفنيقيون. يتركب الزجاج العادي بصورة رئيسية من الأكاسيد الثلاثة التالية : أوكسيد الكالسيوم CaO وأوكسيد السيليكون SiO_2 وأوكسيد الصوديوم Na_2O وهو جسم صلب لا بلوري. يصنع الزجاج بصهر مزيج من الحجر الكلسي $CaCO_3$ والرمل SiO_2 وكربونات الصوديوم Na_2CO_3 بدرجة حرارة 1400°م فتتم التفاعلات التالية :

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\nearrow$$

$$CaCO_3 + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + CO_2\nearrow$$

يبرد الزجاج المصهور حتى درجة الحرارة العادية حيث يصبح قاسيا كأنه جسم صلب.

يستعمل هذا النوع من الزجاج في صنع زجاج النوافذ والقوارير وللحصول على الزجاج الملون تضاف بعض المركبات المعدنية كأوكسيد الكوبلت الذي يعطي اللون الأزرق للزجاج وأوكسيد الحديد الذي يلون الزجاج بالأخضر.

تزداد قساوة الزجاج باستبدال بعض الصوديوم فيه بالبوتاسيوم.

توجد عدة أنواع أخرى من الزجاج الخاص الذي يستعمل في مجالات مختلفة فالزجاج المستعمل في العدسات الضوئية يحتوي على نسبة عالية من أوكسيد الرصاص.

---

* هناك حديث مفصل عن صناعتي الزجاج والاسمنت في الفصل الأول من الجزء السادس «الانسان والكيمياء» من هذه السلسلة.

يتميز زجاج البيركس (Pyrex) المستعمل في صنع الأدوات المخبرية باحتوائه على ثلاثي أوكسيد ثنائي البور B_2O_3 بدلا من جزيء السيليكون وكمية أقل من أكاسيد الكالسيوم والصوديوم بالمقارنة مع الزجاج العادي.

للبيركس معامل تمدد صغير وهذا يجعله أقل عرضة للانكسار.

يوجد نوع من الزجاج الخاص المصنوع من أوكسيد السيليكون المصهور وهو أكثر شفافية من الزجاج العادي ويستعمل هذا الزجاج في مجالات عدة وذلك لعدم امتصاصه الأشعة فوق البنفسجية.

ب ـ الاسمنت

يحضر الاسمنت بتسخين مزيج مسحوق من الفضار (معظمه سيليكات الألومينيوم) وكربونات الكالسيوم في فرن دوار مبطن من الداخل بالآجر المقاوم للحرارة بدرجة حرارة تناهز 1400°م – 1500°م. ينصهر هذا المزيج مشكلا الكلنكر (Clinker) على شكل حبات يقارب حجم الواحدة منها حجم البيضة. يُبرَّد الكلنكر ثم يسحق ويضاف إليه 2–3 % من الجص فيتشكل الاسمنت.

يستعمل الاسمنت كمادة أساسية في البناء ويعزى تصلبه إلى تفاعله مع الماء وتجدر الاشارة إلى أن إضافة الجص تؤخر عملية التصلب التي تكون سريعة جدا بدونه.

وهنالك مواصفات قياسية للاسمنت منها التصلب والنعومة والتمدد.

5–5 ـ الجرمانيوم والقصدير والرصاص

وجودها في الطبيعة وطرق استحصالها وخواصها الفيزيائية

يوجد الجرمانيوم في الطبيعة بكميات صغيرة جدا على شكل مركبات كبريتية مثل الأرجيروديت $4Ag_2S.GeS_2$ والجرمانيت Cu_6GeS_8 وهو مزيج من كباريت النحاس والجرمانيوم وشوائب من كباريت الحديد والزنك والغاليوم والزرنيخ.

يحضر الجرمانيوم بتسخين الجرمانيت وحمض الهيدروكلوريك حيث يتم تحويله إلى رباعي كلوريد الجرمانيوم $GeCl_4$ الذي يتحلل بالماء مشكلا ثنائي أوكسيد الجرمانيوم GeO_2 يجفف هذا الأوكسيد بالدرجة 150°م ثم يختزل بالهيدروجين بدرجة حرارة حوالي 600°م أو بالكربون أو بصهره مع مزيج من الفحم وسيانيد البوتاسيوم KCN. ينقى الجرمانيوم الناتج عن عملية الاختزال وفق طريقة الصهر الموضعي وذلك بعزل الشوائب الباقية فيه.

يعد الكاسيتيريت SnO_2 أهم خامات القصدير التي توجد عادة ممزوجة بشوائب مثل السيليكات والكبريت والزرنيخ... الخ. تغسل خامات القصدير بالماء أولا لازالة المواد الترابية العالقة بها ولتركيز ثنائي أوكسيد القصدير الذي يترسب بسهولة نظرا لارتفاع كثافته التي تتراوح بين 6,8 و 7,0 غ/سم^3. يحمص SnO_2 المركز مع شوائب في الهواء وبذلك يتطاير الزرنيخ ويتحول النحاس إلى مركباته الكبريتية، أما بقية الشوائب مثل الحديد وغيره فتتحول إلى أكاسيد. يُختزل أوكسيد القصدير الناتج بهذه الطريقة بعد خلطه بالفحم في الفرن العاكس :

$$SnO_2 + 2C \rightleftharpoons Sn + 2CO$$

تكون نسبة القصدير النقي المستحصل بهذه الطريقة 99,5 % وللحصول على القصدير الأكثر نقاوة، تستعمل طريقة الاسالة (Liquation process) وذلك بتسخين القصدير على سطح الفرن العاكس فيسيل القصدير المنصهر تاركا الشوائب على سطح الفرن.

تعتبر الغالينا (Galena) أهم خامات الرصاص وهي منتشرة بعدة مناطق من العالم. كما يوجد الرصاص على شكل كربونات $PbCO_3$ وكبريتات $PbSO_4$ وكرومات $PbCrO_4$ ومولبدات $PbMoO_4$ وفوسفات $PbCl_2.3Pb_3(PO_4)_2$.

يحضر الرصاص من الغالينا PbS بعد فصل المواد الترابية بعدة طرق :

أ ـ طريقة الاختزال الذاتي : تُسخن الغالينا في فرن عاكس بدرجة حرارة بين 500°م و 600°م، فبإمرار تيار من الهواء الساخن تتحول الغالينا، جزئيا، إلى أوكسيد وكبريتات الرصاص :

$$PbS + 3/2O_2 \rightleftharpoons PbO + SO_2$$

$$PbS + 2O_2 \rightleftharpoons PbSO_4$$

وفي مرحلة ثانية، تُرفع درجة حرارة المزيج في جو خال من الهواء فيتحول الرصاص من الغالينا المتبقية ومن أوكسيده وكبريتاته حسب التفاعلين :

$$PbS + 2PbO \rightleftharpoons 3PbO + SO_2$$

$$PbS + PbSO_4 \rightleftharpoons 2Pb + 2SO_2$$

ب ـ يمكن تحويل الغالينا، كليّا، إلى أوكسيد وكبريتات الرصاص في مرحلة أولى ثم يُحول الكبريتات إلى سيليكات بتأثير أوكسيد السيليكون :

* راجع الطرق العامة لاستحصال المعادن من خاماتها في الفصل الأول من الجزء السادس «الانسان والكيمياء» من هذه السلسلة.

$$PbS + 3/2O_2 \rightleftharpoons PbO + SO_2$$

$$PbS + 2O_2 \rightleftharpoons PbSO_4$$

$$PbSO_4 + SiO_2 \rightleftharpoons PbSiO_3 + SO_2 + 1/2O_2$$

ثم يُختزل الأوكسيد والسيليكات باستعمال أوكسيد الكربون لاختزال أوكسيد الرصاص، ومزيج من أوكسيد الكربون وأوكسيد الكالسيوم لاختزال السيليكات :

$$PbO + CO \rightleftharpoons Pb + CO_2$$

$$PbSiO_3 + CaO + CO \rightleftharpoons Pb + CaSiO_3 + CO_2$$

ج - يحضر الرصاص بتسخين الغالينا مع الحديد في فرن خاص :

$$PbS + Fe \rightleftharpoons FeS + Pb$$

د - يستخرج الرصاص من الغالينا حسب طريقة التحليل الكهربائي حيث يتحرر الرصاص على الكاتود والكبريت على الأنود.

الجرمانيوم صلب لامع، رمادي اللون، قاس لكنه سهل الانكسار، تساوي قساوته 6,5. ينصهر بالدرجة 937°م ويغلي بالدرجة 2830°م. وتبلغ كثافته 5,32 غ/سم^3 في الدرجة 20°م.

يتبلور الجرمانيوم على شكل مكعب ممركز الوجوه مثل الماس، وتكون الروابط بين ذراته تساهمية. للجرمانيوم في الحالة السائلة كثافة أعلى من كثافته في الحالة الصلبة لذلك يتمدد عند تبريده. وللجرمانيوم خاصة كهربائية مميّزة : فهو عازل بدرجات الحرارة المنخفضة وشبه ناقل للكهرباء بدرجة الحرارة العادية، وهو يشبه السيليكون من هذه الناحية. كما أن ناقليته تزداد عندما تضاف إليه كميات ضئيلة جدا من عناصر أخرى مثل الفوسفور والزرنيخ والبور وغيرها. وهذا هو الأساس في الرقائق الالكترونية الصغيرة (micro chips) التي أحدثت ثورة في عالم الالكترونيات والتي تقوم عليها الأجهزة الحديثة مثل الحاسبات الالكترونية والترانزيستورات وغيرها.

يستعمل الجرمانيوم كذلك في مجال البصريات لأنه شفاف للأشعة تحت الحمراء التي يتراوح طول موجتها بين 2×10^{-6} و 15×10^{-6}م.

تعرف للقصدير حالتان بلوريتان α و β .والقصدير في الحالة α صلب رمادي اللون وله بنية الماس. أما الحالة β فهي ثابتة في درجة حرارة تفوق 13,2°م ويكون القصدير حينئذ أبيض فضيا وليّنا وذابنية رباعيّة الشبكة. عندما تفوق درجة الحرارة 161°م، يصبح القصدير هشا قابلا للسحق يشار إليه في هذه الحالة بالقصدير.

يرافق تحوّل القصدير من الحالة α إلى الحالة β ازدياد ملحوظ في الكثافة وفي الخواص المعدنية، وهذا راجع إلى أن العدد التساندي للقصدير في الحالة أكبر مما هو عليه في الحالة α . ومن المفيد التذكير أن ارتفاع العدد التساندي في حالة بلورية ما هو من المميّزات الأساسية للصفة المعدنية.

القصدير في الحالة β ناقل جيد للتيار الكهربائي لذلك يستعمل في صنع الفواصم الكهربائية (fuses).

ويستخدم القصدير كغلاف واق للحيلولة دون تآكل الحديد المستعمل في صناعة عُلب المصبّرات وفي صنع القوارير وأنابيب لتوزيع الماء المقطر. يستخدم القصدير أيضا كطلاء للبلور في صناعة المرايا وفي تحضير عدة أنواع من الأشابات. ويبين الجدول (5-12) تركيب اشابات القصدير مع المعادن الأخرى ومجالات استعمالها.

العناصر / الأشابة	Sn %	Sb %	Pb %	Cu %	Bi %	مجالات الاستعمال
البرونز	25-8	–	–	75-92	–	النواقيس، النقود الدوامات
اشابة مقاومة للتآكل والاحتكاك	90	7	–	3	–	صناعة قطع ميكانيكية
	75	12,5	–	12,5	–	
اللحام	60-33	–	40-66	–	–	صناعة اللحام والالكترونيات
اشابة الطباعة	26	15	58	1	–	الطباعة
اشابة «روز» (Rose)	22,9	–	27,1	–	50	اشابات ذات نقط انصهار منخفضة
اشابات مستعملة في صنع التحف	82	18	–	–	–	الفنون الجميلة

الجدول (5-12)
أشابات القصدير مع المعادن الأخرى

ويمكن تحويل القصدير في الحالة β بسبب ليونته إلى صفائح رقيقة جدا تدعى ورق وللقصدير.

والقصدير بين العناصر جميعا أكبر عدد من النظائر الطبيعية تتراوح بين ^{112}Sn و ^{124}Sn.

يتبلور الرصاص وفق الشكل المكعب الممركز الوجوه ويكون عدده التساندي 12، وهو يتميز بكثافة عالية (11,4).

للرصاص شكل معدني ذو لون أبيض مائل إلى الرمادي، ويفقد لمعانه في الهواء مكونا طبقة من أوكسيد الرصاص. وهو معدن لين قابل للسحب والطرق ويستعمل بكميات كبيرة في صناعة البطاريات وفي معامل حمض الكبريت (VI) وفي تغليف السطوح المنزلية (على شكل أوراق) وفي مجال الصناعة الكيميائية كمقاوم للتآكل.

يُستخدم الرصاص كعازل للأشعة السينية وفي صناعة الذخيرة، أما على شكل إشابات فهو يستخدم في اللحام وفي الطباعة.

تعرف للرصاص أربعة نظائر طبيعية غير مشعة هي : ^{208}Pb (52,3 %) ، ^{206}Pb (23,6 %) ، ^{207}Pb (22,6 %) و ^{204}Pb (1,48 %).

والنظيران الأول والثاني يحددان نهايتي سلسلتي الاشعاع ^{238}U و ^{232}Th.

5-6 ـ الخواص الكيميائية للجرمانيوم والقصدير والرصاص

5-6-1 ـ أكاسيد الجرمانيوم والقصدير والرصاص

لا يتأثر الجرمانيوم والقصدير بالهواء على عكس الرصاص الذي يتأكسد مكونا غشاء من الأوكسيد غير محدد التركيب يحميه من التآكل، إلا أنه يتأكسد تدريجيا وفي العمق بالتسخين.

يتأكسد الجرمانيوم والقصدير في الهواء بالتسخين إلى درجة احمرارهما.

ينتج ثنائي أوكسيد الجرمانيوم GeO_2 عند تسخين الجرمانيوم أو كبريتيد الجرمانيوم في تيار أوكسيجيني أو بتفاعلهما مع حمض النيتروجين (V) المركز.

يتفاعل ثنائي أوكسيد الجرمانيوم بسهولة أكبر مع القواعد منه مع الحموض، وتكون صفته الحمضية أكثر وضوحا من صفته القاعدية.

يشكل ثنائي أوكسيد الجرمانيوم مع الأكاسيد المعدنية ذات الصفة القاعدية أملاح الجرمانات مثل Na_2GeO_3 و Li_2GeO_3 و $SrGeO_3$ وغيرها.

تعرف في المحاليل المائية الممدة لأملاح الجرمانات أيونات سالبة معقدة مثل : $[Ge(OH)_6]^{2-}$ و $[GeO(OH)_3]^-$ و $[GeO_2(OH)_2]^{2-}$.

ويتأثر الأوكسيد GeO_2 أيضا بالحموض مشكلا الأيون Ge^{4+} :

$$GeO_2 + 4\,H_3O^+ \rightleftharpoons Ge^{4+} + 6\,H_2O$$

ينتج عن تفاعل ثنائي كلوريد الجرمانيوم $GeCl_2$ مع الماء أو مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) هيدروكسيد الجرمانيوم $Ge(OH)_2$ الذي يتحول بالتسخين في جو من غاز خامل كالنيتروجين إلى أوكسيد الجرمانيوم الأسود اللون (GeO) :

$$GeCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Ge(OH)_2 + 2HCl$$

$$Ge(OH)_2 \rightleftharpoons GeO + H_2O$$

GeO جسم صلب، يتفاعل مع الماء ليشكل هيدروكسيد الجرمانيوم الذي لا يكون ثابتا إلا في الماء وينحل في زيادة من هيدروكسيد الصوديوم.

لأوكسيد الجرمانيوم GeO سلوك حمضي واضح وهو لا يعتبر مذبذبا، بعكس سلوك ثنائي أوكسيد الجرمانيوم في الماء.

يوجد ثنائي أوكسيد القصدير SnO_2 في الطبيعة، ويعرف باسم الكاسيتيريت. يتبلور هذا الأوكسيد حسب نظام رباعي كما تعرف له حالتان بلوريتان أخريتان.

يمكن تحضير ثنائي أوكسيد القصدير على شكل مسحوق لا بلوري بتسخين الأوكسيد المميه $SnO_2.H_2O$ أو أوكسالات القصدير (IV) : $Sn(C_2O_4)_2$.

ثنائي أوكسيد القصدير جسم صلب أبيض اللون يتسامى بالدرجة 1800°م، لا ينحل في الماء إلا أنه يتأثر بالحموض والقواعد القلوية وقد تغلب الصفة الحمضية في سلوكه على الصفة القاعدية، كما هو حال ثنائي أوكسيد الجرمانيوم.

يشكل ثنائي أوكسيد القصدير مع القواعد أملاح القصديرات المحتوية على الأيون SnO_3^{2-} أو الأيون المعقد $[Sn(OH)_6]^{2-}$:

$$SnO_2 + 2\,NaOH + 2H_2O \rightleftharpoons Na_2\,[Sn(OH)_6]$$

أما مع الحموض فيعطي أملاحا محتوية على الأيون Sn^{4+} :

$$SnO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

توافق أملاح القصديرات حمض القصدير (IV) $H_2[Sn(OH)_6]$ الذي لم يعزل بعد.

يستعمل ثنائي أوكسيد القصدير في صناعة الخزف وزخرفته كما يدخل أيضا في صناعة الزجاج القاتم.

ينتج من تفاعل أملاح القصدير (II) مع كربونات المعادن القلوية أو مع الهيدروكسيدات القلوية راسب أبيض اللون هو $Sn(OH)_2$:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Sn(OH)_2$$

يتحول هذا الهيدروكسيد إلى أوكسيد القصدير SnO بالتسخين كما يمكن تحضير SnO بتسخين اوكسالات القصدير (II) :

$$Sn\ C_2O_4 \xrightleftharpoons{\triangle} SnO + CO + CO_2$$

SnO جسم صلب أسود اللون مذبذب إلا أنه أكثر قاعدية من ثنائي أوكسيد القصدير SnO_2. يتفاعل SnO مع الحموض مشكلا أملاحا محتوية على الأيون Sn^2 :

$$SnO + 2\ H\ Cl \rightleftharpoons SnCl_2 + H_2O$$

كما يتفاعل مع القواعد القوية مشكلا أملاحا حاوية على الأيون المعقد ثلاثي هيدروكسو القصدير (II) :

$$SnO + H_2O + OH^- \rightleftharpoons [Sn(OH)_3]^-$$

ويجب أن تتم هذه العملية بمعزل عن الهواء لمنع أكسدة $Sn(OH)_3^-$ إلى $[Sn(OH)_6]^{2-}$.

يحضر ثنائي أوكسيد الرصاص PbO_2 بأكسدة أملاح الرصاص (II) بطريقة التحليل الكهربائي أو بتأثير الكلور أو البروم أو أملاح الكلوريت (I) في وسط قلوي :

$$Pb^{++} + Cl_2 + 6H_2O \xrightleftharpoons{OH^-} PbO_2 + 2Cl^- + 4\ H_3O^+$$

$$Pb^{++} + ClO^- + 3H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + Cl^- + 2\ H_3O^+$$

كما يمكن تحضيره بتأثير HNO_3 الممـدد على $Pb_3\ O_4$:

$$Pb_3O_4 + 4\ HNO_3 \rightleftharpoons PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

ثنائي أوكسيد الرصاص مسحوق كستنائي اللون تتراوح كثافته بين 8,9 و 9,2 وهو ضعيف الانحلال في الماء لكنه ينحل بسهولة في الحموض وله حينئذ صفة قاعدية.

يتفاعل ثنائي أوكسيد الرصاص PbO_2 مع الأكاسيد ذات الصفة القاعدية مشكلا أملاحا محتوية على أيونات من نوع PbO_4^{4-} و PbO_3^{2-} و $[Pb(OH)_6]^{2-}$ التي توافق الحموض التالية : H_4PbO_4 ، H_2PbO_3 ، $H_2[Pb(OH)_6]$.

نذكر على سبيل المثال التفاعل بين PbO_2 و CaO الذي يؤدي إلى تكوين رصاصات ثنائي الكالسيوم :

$$PbO_2 + 2\,CaO \xrightleftharpoons{\triangle} Ca_2PbO_4$$

ويعتبر ثنائي أوكسيد الرصاص مؤكسدا قويا في الأوساط الحمضية :

$$PbO_2 + 4\,H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 6\,H_2O \qquad E^\circ = 1{,}46 \text{ volt}$$

لذلك يؤكسد PbO_2 كثيرا من المواد :

$$PbO_2 + SO_2 \rightleftharpoons Pb\,SO_4$$

$$PbO_2 + 4\,HCl \rightleftharpoons PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H_3O^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 6H_2O$$

$$3PbO_2 + 2Cr(OH)_3 + 7KOH \rightleftharpoons 2K_2CrO_4 + 3K[Pb(OH)_3] + 2H_2O$$

يستعمل مسحوق ثنائي أوكسيد الرصاص الممزوج بالكبريت أو بالفوسفور الأحمر في صنع أعواد الثقاب.

يحضر الأوكسيد PbO بإمرار تيار من الهواء عبر مصهور الرصاص وهيدروكسيد الصوديوم، كما يمكن تحضير هذا الأوكسيد بالتفكيك الحراري لنترات الرصاص أو كربونات الرصاص :

$$Pb(NO_3)_2 \xrightleftharpoons{\triangle} PbO + 2\,NO_2 + 1/2O_2$$

$$Pb\,CO_3 \xrightleftharpoons{\triangle} PbO + CO_2$$

تعرف لأوكسيد الرصاص PbO حالتان بلوريتان وهما :

1 ـ أوكسيد الرصاص الأصفر الذي يسمى عادة «ماسيكوت» (Massicot) وهو يتبلور حسب النظام المعيني (Rhombic).

2 ـ أوكسيد الرصاص الأحمر الذي يدعى «ليتارج» (Litharge) وهو يتبلور حسب النظام الرباعي (Tetragonal).

ويتم التحول من حالة إلى أخرى بالدرجة 488°م :

$$PbO_{(\text{أصفر})} \underset{}{\overset{488°م}{\rightleftharpoons}} PbO_{(\text{أحمر})}$$

وكلاهما ضعيف الانحلال في الماء.

ينحل أوكسيد الرصاص PbO بسهولة في الحموض مكونا أملاح الرصاص (II)، كما أنه يتفاعل مع القواعد القوية المركزة مثل هيدروكسيد الصوديوم ليعطي الأيون $[Pb(OH)_3]^-$ أو الأيون $[Pb(OH)_4]^{--}$ أو الأيون PbO_2^{2-}.

يستخدم أوكسيد الرصاص لتجفيف زيت الكتان وفي صناعة الزجاج البلوري (crystal).

بتخسين أوكسيد الرصاص في الهواء وبالدرجة 500°م ينتج أوكسيد الرصاص الأحمر Pb_3O_4 (رباعي أوكسيد ثلاثي الرصاص) الذي يعد كناتج لاتحاد ثنائي أوكسيد الرصاص PbO_2 مع أوكسيد الرصاص PbO.

وعندما يمزج الأوكسيد Pb_3O_4 بزيت الكتان ينتج طلاء يدعى بالمينيوم (minium) ويستعمل لوقاية الحديد والأنابيب المعدنية من التآكل.

تتراوح كثافة الأوكسيد Pb_3O_4 بين 8,8 و 9,2، ويصبح لونه داكنا بالتسخين ويسترجع لونه الطبيعي بالتبريد.

لا ينحل Pb_3O_4 في الماء، لكنه ينحل في مصهور نيترات البوتاسيوم. يتفكك هذا الأوكسيد بتسخينه للدرجة 400°م وفي الفراغ فيحرر الأوكسيجين. ويحدث هذا التفكك نفسه في الهواء ابتداء من الدرجة 550°م التي يكون فيها الضغط الجزئي للأوكسيجين 0,2 جو.

يتفاعل الأوكسيد Pb_3O_4 مع HNO_3 الممدد مكونا ثنائي أوكسيد الرصاص ونيترات الرصاص (II). وتبين خواص الأوكسيد Pb_3O_4 أنه ليس مجرد مزيج من الأوكسيدين PbO_2 و PbO وإنما يمكن اعتباره كملح رصاصات الرصاص (II) : $Pb_2[PbO_4]$

يستعمل الرصاص بكميات كبيرة، في صناعة البطاريات (المدّخِرات)*

* الفقرة (4–19) من الجزء الثالث «حالات المادة» من هذه السلسلة المرجعية.

5-6-2 ـ مركبات الجرمانيوم والقصدير والرصاص مع الكبريت

يشكل الجرمانيوم والقصدير مركبات كبريتية من نوع MS و MS_2، أما الرصاص فلا يعطي سوى المركب PbS.

يحضر ثنائي كبرتيد الجرمانيوم GeS_2 بالاتحاد المباشر للعناصر المشكلة ويستعمل كلوريد الأمونيوم كوسيط لتحضير ثنائي كبريتيد القصدير. كما تحضر هذه المركبات بتمرير غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول حمضي ممدد لأملاح الجرمانيوم (IV) والقصدير (IV).

$$Na_2GeO_3 + 3\,H_2S \rightleftharpoons GeS_2 + Na_2S + 3\,H_2O$$

يتمتع كل من GeS_2 و SnS_2 بصفة حمضية ضعيفة.

ثنائي كبرتيد الجرمانيوم قليل الانحلال في الماء (4,55 غ/ل) ويتفكك المحلول المائي لهذا الملح وينطلق كبرتيد الهيدروجين (H_2S) ويشكل ثنائي أوكسيد الجرمانيوم :

$$GeS_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 2\,H_2S$$

ينحل GeS_2 و SnS_2 في كبرتيد الأمونيوم وينتج عن ذلك أيون ثلاثي ثيو الجرمانيوم (IV) أو ثلاثي ثيو القصدير (IV) :

$$GeS_2 + (NH_4)_2S \rightleftharpoons (NH_4)_2\,[GeS_3]$$

يمكن للقصدير، بعكس الجرمانيوم، أن يثبت أيونين إضافيين S^{--} في المركب SnS_2 مشكلا الأيون رباعي ثيو قصدير (IV).

$$SnS_2 + 2S^{--} \longrightarrow [SnS_4]^{4-}$$

ينحل SnS_2 المحضر من أملاح القصدير (IV) في الأوساط الحمضية مثل محلول حمض كلوريد الهيدروجين المسخن :

$$SnS_2 + 4\,HCl \rightleftharpoons SnCl_4 + 2H_2S$$

لكن ثنائي كبريتيد القصدير المحض بالطريقة المباشرة لا ينحل في الحموض حتى القوية منها مثل HCl أو HNO_3.

ينحل SnS_2 في المحاليل القاعدية مشكلا الأيون المعقد سداسي هيدروكسو القصدير (IV) :

$$3SnS_2 + 6OH^- \rightleftharpoons 2SnS_3^{--} + [Sn(OH)_6]^{--}$$

GeS_2 جسم صلب أبيض اللون بنيته البلورية كبنية الماس، أما SnS_2 فهو أصفر اللون وله بنية سداسية صفائحية ويدعى بـ «برونز القصدير».

يحضر كبريتيد الجرمانيوم بطريقة غير مباشرة وذلك من ثنائي كبريتيد الجرمانيوم الذي يمرر عليه تيار من الهيدروجين المسخن بصورة معتدلة :

$$GeS_2 + H_2 \rightleftharpoons GeS + H_2S$$

كما يمكن تحضير GeS بإرجاع ثنائي كبريتيد الجرمانيوم بواسطة حمض ثنائي أوكسي فوسفيت (I) الهيدروجين (H_3PO_2) في محلول كلوريد الهيدروجين ثم بتمرير غاز كبريتيد الهيدروجين في المحلول المعدل الناتج :

$$GeS_2 + 2\,HCl + H_3PO_2 + H_2O \rightleftharpoons GeCl_2 + H_3PO_3 + 2H_2S$$

$$GeCl_2 + H_2S \rightleftharpoons GeS + 2\,HCl$$

ينحل GeS في حمض كلوريد الهيدروجين المركز وفي متعدد كبريتيد الأمونيوم $(NH_4)_2S_n$. و GeS جسم صلب رمادي داكن له لمعان معدني ويتبلور حسب النظام المعيني (Rhombic).

يحضر كبريتيد القصدير (SnS) بتسخين المعدن في بخار الكبريت بالدرجة 900°م، كما يمكن تحضيره بتمرير غاز كبريتيد الهيدروجين في محاليل أملاح القصدير (II).

لا ينحل SnS في الحموض القوية الممددة أو في كبريتيد الأمونيوم، لكنه ينحل بسهولة في متعدد كبريتيد الأمونيوم وفي حمض كلوريد الهيدروجين المركز.

SnS جسم صلب كستنائي اللون يتبلور حسب النظام المعيني وله كثافة تساوي 5,27. ينصهر بالدرجة 882°م ويغلي بالدرجة 1230°م.

يحضر كبرتيد الرصاص PbS بالطريقة الجافة بفعل بخار الكبريت على الرصاص المسخن أو بإمرار تيار من H_2S عبر محاليل أملاح الرصاص (II).

يتميز PbS بانحلالية ضعيفة جدا في الماء (0,8 مغ/ل) كما أنه لا ينحل في المحاليل الممددة لحمض كلوريد الهيدروجين أو لحمض كبريتات الهيدروجين (H_2SO_4)، لكنه ينحل بسهولة في حمض نيترات الهيدروجين (HNO_3) الممدد الذي يؤكسد الكبريت.

يتفكك PbS بتأثير حمض كلوريد الهيدروجين المركز وينتج عن ذلك تحرير كبريتيد الهيدروجين (H_2S).

PbS صلب رصاصي اللون، يتبلور حسب النظـام المكعب الممركز الوجوه الشاردي مثل NaCl. تبلغ كثافته 7,58. يتحول PbS بتسخينه في الهواء إلى كبريتات الرصاص $PbSO_4$ وأوكسيد الرصاص PbO وقد يستغل هذا التفاعل في عملية استحصال الرصاص من الغالينا.

يختزل PbS بغاز الهيدْروجين بالتسخين مشكلا الرصاص. ينصهر كبريتيد الرصاص بالدرجة 1110°م ويكون السائل الناتج ممزوجا مع كبريتيد الحديد (FeS) وكبريتيد ثنائي النحاس (Cu_2S) وكبريتيد الفضة (Ag_2S).

3-6-5 ـ هاليدات الجرمانيوم والقصدير والرصاص

تعرف للجرمانيوم والقصدير والرصاص هاليدات من نوع GeX_4، SnX_4 و PbX_4. تحضر الهاليدات GeX_4 و SnX_4 بفعل الهالوجين على المعدن الموافق بالتسخين أو بفعل الحموض على الأوكسيد المعدني الموافق أو على أحد الأملاح :

$$GeO_2 + 4HF \rightleftharpoons GeF_4 + 2H_2O$$

$$SnCl_4 + 4\,HF \rightleftharpoons SnF_4 + 4\,HCl$$

تحضر الهاليدات PbF_4، $PbCl_4$ على التوالي بإمرار غاز الفلور على ثنائي فلوريد الرصاص بدرجة حرارة 250°م أو غاز كلوريد الرصاص بدرجة حرارة منخفضة نظرا لقلة ثبات رباعي كلوريد الرصاص.

يتفاعل أوكسيد الرصاص مع حمض كلوريد الهيدروجين المركز مشكلا رباعي كلوريد الرصاص.

$$PbO_2 + 4\,HCl \rightleftharpoons PbCl_4 + 2\,H_2O$$

وتتفكك الهاليدات PbF_4 و $PbCl_4$ بفعل الحرارة :

$$PbX_4 \xrightleftharpoons{\Delta} PbX_2 + X_2$$

يلخص الجدول (5-13) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لهاليدات الجرمانيوم والقصدير والرصاص في حالة التأكسد (IV).

الخاصة / المركب	GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeI_4	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4	PbF_4	$PbCl_4$
الحالة	غاز	سائل	صلب	صلب	صلب	سائل	صلب	صلب	صلب	سائل زيتي
اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	برتقالي	عديم اللون	عديم اللون	أبيض	أصفر كستنائي	عديم اللون	أصفر
نقطة الانصهار،°م	يتسامى في الدرجة	49,5 –	26	144	705	36 –	33	146	600	15 –
نقطة الغليان، °م	36,6 –	83,1	186	فوق 300	–	114	203	346	–	غير ثابت يتسامى في الهواء
الكثافة، غ/سم^3	–	1,88	3,13	4,32	4,78	2,23	3,35	4,46	6,7	3,18
طاقة الرابطة $M—X^-$ كيلو جول/مول	–	342	276	213	–	320	272	–	–	244

الجدول (5-13)

بعض خواص هاليدات الجرمانيوم والقصدير والرصاص في حالة التأكسد IV

تتحلل المركبات الهالوجينية للجومانيوم والقصدير والرصاص بالماء بصورة عكوسة، فمثلا :

$$GeCl_4 + 2\ H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 4\ HCl$$

يكون رباعي فلوريد الجرمانيوم ماصا للماء وهو يشكل مع محلول فلوريد البوتاسيوم ملحا محقوا أبيض اللون هو ملح سداسي فلورو جرمانيوم (IV) البوتاسيوم. يوافق هذا الملح حمض سداسي فلوروجرمانيوم (IV) الهيدروجين $H_2[Ge\ F_6]$ الناتج عن حلمهة $Ge\ F_4$.

$$3\ Ge\ F_4 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ H_2GeF_6 + GeO_2$$

تعرف للحمض H_2GeF_6 عدة أملاح أخرى منها $(NH_4)_2[GeF_6]$ و $Gs_2[GeF_6]$، كما تعرف للقصدير أملاح مماثلة موافقة للحمض سداسي فلورو قصدير (IV) الهيدروجين $H_2[SnF_6]$.

يشكل الجرمانيوم والقصدير والرصاص أملاحا معقدة أخرى موافقة للحموض $H_2[MCl_6]$ مثل $Gs_2[GeCl_6]$ و $(NH_4)_2[PbCl_6]$ و $(NH_4)_2[Sn\ Cl_6]$. تنتج هذه الأملاح من إضافة أملاح الكلوريد إلى محاليل المركبات MCl_4 :

$$MCl_4 + 2\ Cl^- \rightleftharpoons [M\ Cl_6]^{--}$$

تكون المركبات $GeBr_4$ و GeI_4 غير ثابتة إذ يتحول مثلا GeI_4 إلى ثنائي يوديد الجرمانيوم واليود :

$$GeI_4 \rightleftharpoons GeI_2 + I_2$$

ويتحد $SnBr_4$ مع الماء مشكلا ملحا رباعي الماء $SnBr_4.4\ H_2O$ كما أنه يشكل الحمض $H_2[SnBr_6].8\ H_2O$ الذي توافقه أملاح من نوع $M_2^{(I)}[SnBr_6]$.

وتعرف للجرمانيوم والقصدير والرصاص هاليدات من نوع MX_2 باستثناء GeF_2.

ينتج $GeCl_2$ بإمرار بخار $GeCl_4$ على الجرمانيوم المسخن :

$$GeCl_4 + Ge \rightleftharpoons 2\ GeCl_2$$

وثنائي كلوريد الجرمانيوم صلب يتأثر بالرطوبة وبأوكسيجين الهواء كما أنه يتحلل بالماء :

$$2\ Ge\ Cl_2 + O_2 \rightleftharpoons GeO_2 + Ge\ Cl_4$$

$$GeCl_2 + H_2O \rightleftharpoons GeO + 2\ HCl$$

ويتحول $GeCl_2$ بالتسخين إلى الجرمانيوم ورباعي كلوريد الجرمانيوم :

$$2\,GeCl_2 \rightleftharpoons Ge + GeCl_4$$

يتفاعل $GeCl_2$ مع حمض كلوريد الهيدروجين بالدرجة 40°م مشكلا ثلاثي كلورو هيدريد الجرمانيوم السائل ($GeHCl_3$) الذي يدعى عادة كلورو فورم الجرمانيوم نظرا للتشابه بين صيغته وصيغة الكلوروفورم $CHCl_3$.

$$GeCl_2 + HCl \rightleftharpoons GeHCl_3$$

يمكن تحضير هذا المركب وفقا للتفاعل التالي :

$$Ge + 3\,HCl \rightleftharpoons GeHCl_3 + H_2$$

يحضر ثنائي بُروميد الجرمانيوم ($GeBr_2$) بتفاعل حمض بروميد الهيدروجين مع الجرمانيوم المسخن إلى الدرجة 400°م وقد يتكون في الشروط نفسها ثلاثي بروموهيدريد الجرمانيوم ($GeHBr_3$)

$$GeBr_2 + HBr \rightleftharpoons GeHBr_3$$

يتحلل $GeBr_2$ بالماء مشكلا هيدروكسيد الجرمانيوم $Ge(OH)_2$ II.

$$GeBr_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Ge(OH)_2 + 2\,HBr$$

يحضر يوديد الجرمانيوم II بتأثير حمض يوديد الهيدروجين المركز على هيدروكسيد الجرمانيوم أو بإمرار بخار GeI_4 على الجرمانيوم المسخن إلا أن هذه الطريقة ضعيفة المردود نظرا لتفكك الملح GeI_2 بالتسخين وفقا للمعادلة :

$$2\,GeI_2 \rightleftharpoons Ge + GeI_4$$

ينتج كلوريد القصدير ($SnCl_2$)II من تفاعل القصدير المسخن مع غاز كلوريد الهيدروجين وينحل هذا الملح في الماء وفي عدة محلات أخرى مثل الكحول والاسيتون والايثر وغيرها.

يتبلور $SnCl_2$ في محلوله المائي على شكل ملح مميه $SnCl_2.2H_2O$ وبتمديد هذا المحلول يترسب ملح قاعدي هو كلورهيدروكسيد القصدير $Sn(OH)Cl$:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$$

ويمكن لـ $SnCl_2$ أن يقوم باختزال بعض الأيونات المعدنية كالفضة والذهب والزئبق ويحولها إلى حالة التأكسد صفر، كما أنه يختزل أملاح الحديد (III) إلى أملاح الحديد (II) وأملاح الزرنيخات وأملاح الكرومات إلى أملاح الزرنيخيت وأملاح الكروم (III) على التوالي.

يستعمل $SnCl_2$ ككاشف في الكيمياء التحليلية كما أنه يستخدم في الصناعة الكيميائية كعامل اختزال لعدة مواد عضوية.

يشكل $SnCl_2$ المسخن مع حمض كلوريد الهيدروجين حمضا معقدا هو حمض ثلاثي ماء ثلاثي كلورو قصدير (IV) الهيدروجين $HSnCl_3.3\ H_2O$، كما يمكن تحضير أملاح معقدة من نوع $M\ [SnCl_3]$ و $M'\ [SnCl_4]$ بإضافة كلوريد المعادن القلوية M أو القلوية الترابية 'M إلى محاليل كلوريد القصدير V.

يعرف للقصدير أيضا الهاليدات SnF_2 و $SnBr_2$ و SnI_2 ولها، بصورة عامة، السلوك الكيميائي لكلوريد القصدير (II) نفسه.

تحضر الهاليدات PbX_2 بتأثير الحمض الموافق HX على أحد مركبات الرصاص (II). فمثلا :

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ HF \rightleftharpoons PbF_2 + 2\ HNO_3$$

$$PbO + 2\ HCl \rightleftharpoons PbCl_2 + H_2O$$

$$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 + 6\ HCl \rightleftharpoons 3\ PbCl_2 + 2\ CO_2 + 4\ H_2O$$

ونورد في الجدول (5-14) بعض خواص هاليدات الرصاص (II).

المركب	PbF_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2
الحالة واللون	مسحوق أبيض	صلب أبيض	صلب أبيض على شكل ك	صلب أصفر ذهبي
الشبكة البلورية	(α) معيني في°م (β) مكعب(فلوريت)	معيني	معيني	بروسيت
نقطة الانصهار، °م	818	498	373	412
نقطة الغليان، °م	1294	954	916	900 =
الكثافة، غ/سم^3	8,24	5,9	6,6	6,2
الانحلالية في الماء ميلي مول/لتر 25 °م	5,25	38,8	26,5	1,6
الانحلالية في الماء ميلي مول/لتر 100 °م	–	119	124	9

الجدول (5-14)

بعض خواص هاليدات الرصاص (II)

يزداد انحلال $PbCl_2$ في الماء بالتسخين وكذلك بإضافة كمية زائدة من أيونات الكلوريد Cl^-. وتفسر هذه الظاهرة بقابلية كلوريد الرصاص II لتثبيت أيونات Cl^- إضافية وتكوين أيونات معقدة سالبة مثل ثلاثي كلورو الرصاص (II) : $[PbCl_3]^-$ ورباعي كلورو الرصاص (II) : $[PbCl_4]^{--}$ وقد توافق هذه الأيونات أملاحا معقدة نذكر منها رباعي كلورو رصاص (II) الأمونيو $(NH_4)_2[PbCl_4]$، وثلاثي كلورو رصاص (II) البوتاسيوم $K[PbCl_3]$، ورباعي كلورو رصاص (II) البوتاسيوم $K_2[PbCl_4]$.

4-6-5 ـ المركبات الهيدروجينية للجرمانيوم والقصدير والرصاص

يعرف للجرمانيوم والقصدير والرصاص مركبات هيدروجينية من نوع MH_4 تحضّر بتفاعل الهيدروجين مباشرة مع المعدن. يحضر المركبان GeH_4 و SnH_4 بفعل الحمضين HCl و H_2SO_4 على Mg_2Ge أو على Mg_2Sn اللذين ينتجان بدورهما من صهر المعدنين Mg و Ge من جهة أو Mg و Sn من جهة أخرى. كما يمكن تحضير GeH_4 و SnH_4 حسب التفاعلات التالية :

$$GeCl_4 + LiAlH_4 \rightleftharpoons GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

$$SnCl_4 + LiAlH_4 \rightleftharpoons SnH_4 + LiCl + AlCl_3$$

تعرف للجرمانيوم أيضا المركبات التالية Ge_2H_6 و Ge_3H_8 ويمكن تشكي المتماثرات العليا الصلبة $(GeH)_n$ و $(GeH_2)_n$، كما يمكن إبدال ذرات الهيدروجين بذرات هالوجينات أو بجذور عضوية لتكوين المركبات $GeHCl_3$ و $GeHBr_3$ و GeR_4، من ذلك مثلا :

$$2\,Zn(C_2H_5)_2 + GeCl_4 \rightleftharpoons 2\,ZnCl_2 + Ge(C_2H_5)_4$$

المركبات الهيدروجينية للجرمانيوم قليلة الثبات وكذلك الأمر بالنسبة لرباعي هيدريد القصدير وهو سام جدا يلخص الجدول (5-15) بعض خواص المركبات الهيدروجينية للجرمانيوم والقصدير.

المركب	GeH_4	Ge_2H_4	G_3H_8	SnH_4
درجة الانصهار °م	165-	109-	105,6-	150-
درجة الغليان °م	90-	29	110,5	52-
طاقة الرابطة M-H كجول/مول	289	—	—	251

يعطي تفاعل SnI_4 مع أميد البوتاسيوم سداسي أمينو قصدير (IV) البوتاسيوم :

$$SnI_4 + 6\ KNH_2 \longrightarrow K_2[Sn(NH_2)_6 + 4\ KI$$

كما يتفاعل معدن القصدير مع KNH_2 في محلول النشادر ويشكل $K[Sn(NH_2)_3]$.

يتفاعل يُوديد الرصاص (II) مع أميد البوتاسيوم في النشادر السائل مشكلا PbNH

$$PbI_2 + 2\ KNH_2 \longrightarrow PbNH + 2\ KI + NH_3$$

يعرف أيضا رباعي أزيد الرصاص $Pb(N_3)_4$ الذي ينصهر بتأثير حمض الأزيد على الأوكسيد Pb_3O_4.

5-6-5 ـ مركبات النيتروجين الجرمانيوم والقصدير والرصاص

يتفاعل $GeCl_4$ مع النشادر في الحالة السائلة فيشكل ثنائي ايميد الجرمانيوم $Ge(NH)_2$ الذي يتحول بالتسخين بدرجة حرارة 150°م إلى المركب $(GeN)_2NH$ الذي يدعى بالجرمانيوم (germanam) :

$$GeCl_4 + NH_3 \longrightarrow Ge\ (NH)_2 + 4\ NH_4Cl$$

$$2\ Ge(NH)_2 \longrightarrow (GeN)_2NH + NH_3$$

يتحول المركب $(GeN)_2\ NH$ بالتسخين إلى الدرجة 300°م إلى رباعي نيتريد ثلاثي الجرمانيوم Ge_3N_4 وقد يتفكك هذا الأخير بالدرجة 1000°م وينطلق النيتروجين.

$$Ge_3N_4 \longrightarrow 3\ Ge + 2\ N_2$$

تعرف مركبات نيتروجينية للجرمانيوم (II) مثل ايميد الجرمانيوم GeNH وثنائي نيتريد ثلاثي الجرمانيوم Ge_3N_2.

6-6-5 ـ هيدروكسيدات الجرمانيوم والقصدير والرصاص

تحضر هيدروكسيدات هذه العناصر بتأثير القواعد على محاليل الأملاح نظرا لعدم تفاعل أكاسيد الجرمانيوم والقصدير والرصاص مع الماء، مثال ذلك :

$$SnCl_4 + 4\ NaOH \longrightarrow Sn(OH)_4 + 4\ NaCl$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Pb(OH)_2 + 2\ NaNO_3$$

تترسب الهيدروكسيدات على شكل رواسب لا بلورية بيضاء اللون باستثناء $Ge(OH)_4$ و $Pb(OH)_4$ اللذان لهما لون كستنائي.

الهيدروكسيدات $M(OH)_2$ و $M(OH)_4$ ضعيفة الانحلال، عموما، في الماء وهي ذات خواص مذبذبة، ويمكن تمثيل ذلك كما يلي :

$$2\,OH^- + M^{2+} \longleftarrow M(OH)_2$$

$$4\,OH^- + M^{4+} \longleftarrow M(OH)_4$$

أو

$$H_2MO_2 \longrightarrow 2\,H^+ + MO_2^=$$

$$H_4MO_4 \longrightarrow 2H^+ + MO_3^= + H_2O$$

تتدرج الخواص الحمضية والقاعدية للهيدروكسيدات وفقا للترتيب التالي :

تزايد الصفة الحمضية ←

$Ge(OH)_4$ $Sn(OH)_4$ $Pb(OH)_4$

$Ge(OH)_2$ $Sn(OH)_2$ $Pb(OH)_2$

→ تزايد الصفة القاعدية

ونظرا لسلوكها المذبذب، فتنحل الهيدروكسيدات $M(OH)_2$ و $M(OH)_4$ في المحاليل الحمضية مشكلة أملاحا تحتوي على الأيونات M^{2+} و M^{4+} كما أن هذه الهيدروكسيدات تتفاعل مع المحاليل القاعدية مشكلة أملاحا توافق الحموض H_2MO_2 و H_4MO_4، كما يمكن الحصول على أملاح الأيونات $[M(OH)_3]^-$ مثل $Na\,[Sn(OH)_3]$ و $Ba\,[Sn(OH)_3]_2$ وغيرها.

5-6-7 ـ الأملاح الأخرى للقصدير والرصاص

تعرف للقصدير وللرصاص، بالاضافة للمركبات التي سبق ذكرها، أملاح أخرى منها:

أ ـ **الكبريتات** : تعرف الأملاح من نوع MSO_4 و $M(SO_4)_2$. تحضر الأملاح $Sn(SO_4)_2$ و $SnSO_4$ و $PbSO_4$ كما يلي :

$$SnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow Sn(SO_4)_2 + 2\,H_2O$$

$$Sn^{++} \xrightarrow[+\ HNO_3\ (\text{حجمان})\ +\ H_2O\ (\text{ثلاثة حجوم})]{+\ 2\,H_2SO_4\ (\text{حجم واحد})} SnSO_4$$

$$Pb^{++} + SO_4^= \longrightarrow PbSO_4$$

يحضر $Pb(SO_4)_2$ بالتحليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريت المركز (80%) باستعمال مساري من الرصاص.

ب ـ **النيترات** : ينتج من تفاعل HNO_3 الممدد مع القصدير مزيج من الملحين $Sn(NO_3)_2$ و $Sn(NO_3)_4$، ويحضر نيترات الرصاص (II) بتفاعل HNO_3 الممدد مع الأوكسيد PbO.

ج ـ **كربونات وخلات الرصاص** : يتفاعل حمض الأستيك (acetic acid) مع أوكسيد الرصاص PbO مشكلا اسيتات الرصاص $Pb(CH_3COO)_2$ الذي يتميز بانحلالية عالية في الماء ويستعمل بكثرة في عدة مجالات كيميائية وطبية.

يعرف للرصاص ملح رباعي الآسيتات $Pb(CH_3COO)_4$ ويحضر بتفاعل كبريتات الرصاص (IV) مع حمض الاستيك النقي والمركز، كما يمكن تحضيره وفق التفاعلات التالية :

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_4 + 2Pb(CH_3COO)_2 + 4H_2O$$

$$2Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 \longrightarrow Pb(CH_3COO)_4 + PbCl_2$$

يحضر كربونات الرصاص $PbCO_3$ بإمرار تيار من غاز ثنائي أوكسيد الكربون $(CO)_2$ على محلول بارد من أسيتات الرصاص أو بإضافة خلات أو نيترات الرصاص إلى محلول كربونات الأمونيوم.

أما كربونات الرصاص القاعدي $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ فهو مسحوق أبيض اللون مرتفع الكثافة يمزج بسهولة مع الزيوت ليكون طلاء.

يشكل الرصاص مركبات هيدروجينية غير ثابتة مثل PbH_4 الذي ينتج بتأثير الهيدروجين على الرصاص، لكن تعرف للرصاص مركبات عضوية بالغة الأهمية من حيث استعمالاتها الصناعية.

يستخدم رباعي ميثيل الرصاص $Pb(CH_3)_4$، ورباعي إيثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ كمضادين للتفرقع في محركات الانفجار. تحضر هذه المركبات في مخيم ضاغط بتأثير كلوريد الميثيل وكلوريد الايثيل على أشابة الصوديوم والرصاص بدرجة حرارة تتراوح بين 80 و 100°م. يحوي التفاعل مع C_2H_4Cl بدون استعمال محل، أما مع CH_3Cl فيستعمل التولوين $(C_6H_5CH_3)$ كمحل :

$$4\ Na\text{-}Pb + 4\ RCl \rightleftharpoons PbR_4 + 3\ Pb + 4\ NaCl$$

تحضر هذه المركبات أيضا بطريقة التحليل الكهربائي لرباعي إيثيل الألومينيوم والصوديوم $NaAl(C_2H_5)_4$ أو للمركبات من نوع RMgCl باستعمال الرصاص كأنود. وبصورة عامة، تكون مركبات الرصاص العضوية سامة جدا.

يتفكك $Pb(CH_3)_4$ بدرجة حرارة حوالي 200°م كما يتفكك $Pb(C_2H_5)_4$ بدرجة حرارة 110°م.

مسائل وتمارين

1) ما هي الخواص الكيميائية التي يشترك فيها كل من الكربون والسيليكون والجرمانيوم ؟
2) اذكر الخواص التي تبرز ازدياد الصفة المعدنية عبر مجموعة الكربون.
3) اذكر عددا من حموض السيليس وأملاحها.
4) اذكر طريقة استحصال الرصاص النقي انطلاقا من الغالينا ؟
5) كيف تحضر الأكاسيد PbO و PbO_2 ؟
اذكر هذين المركبين واستعمالاتهما في الصناعة.
6) ما هي التفاعلات الكيميائية التي تحدث في البطاريات عند استخدامها ؟
7) اذكر طريقة لتحضير CO في المخبر وكذلك طريقة استحصاله صناعيا.
8) ـ كيف يتفاعل CO مع الهالوجينات ؟
ـ اكتب صيغة لويس للجزيء COX_2.
9) قارن بين الخواص الكيميائية والخواص الفيزيائية لكل من CO_2 و CS_2.
10) كيف يتفاعل CO مع النيكل ومع أوكسيد الحديد (III)؟
11) صنف أملاح السيليكات حسب نوعية ارتباط المجموعات SiO_4.
12) ماذا يحدث عند غمس قطعة قصدير في كل من محاليل الأملاح التالية : نترات الفضة، خلات الرصاص، كبريتات النحاس، كلوريد النحاس، كلوريد القصدير III، الشب، كلوريد الحديد III؟ اكتب التفاعل الحاصل في كل حالة.
13) اذكر كيفية تحضير مركبات السيليكون مع الهيدروجين (سيلان). ما هي الخواص الكيميائية لهذه المركبات ؟
14) ناقش الملاحظة التالية : للمجموعة Si—N—C بنية خطية في الجزيء H_3SiNCS بينما للمجموعة C—N—C بنية غير خطية في الجزيء H_3CNCS.

15) فسر كون عزم ثنائي القطب CH_3Cl أصغر من عزم ثنائي القطب SiH_3Cl.

16) بماذا تفسر الفرق الكبير بين نقطتي انصهار الكربون والسيليكون؟ علل تناقص درجات الانصهار من السيليكون إلى الرصاص.

17) فيما يلي نقاط انصهار أكاسيد عناصر مجموعة الكربون :

CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
57-	1730	1120	1130	290 °م
(تحت الضغط)				(يتفكك)

ناقش القيمة المنخفضة لنقطة انصهار CO_2 وفسر عدم ثبات PbO_2 بالمقارنة مع الأكاسيد الأخرى.

18) فسر ازدياد الصفة المعدنية من السيليكون إلى الرصاص.

19) الغرافيت أكثر استقرارا من الماس في الشروط العادية. كيف تفسر وجود الماس في الطبيعة؟

20) عرف حتى الآن عدد من هيدريدات السيليكون موافقة للبرافينات (paraffin hydrocarbons)، لكن لم تعرف مركبات هيدروجينية للسيليكون موافقة للأوليفينات (olefins) والأسيتيلينات (acetylens) علل ذلك.

21) ما هي الاستخدمات الرئيسية للسيليكون والجرمانيوم ؟

الفصل السادس

مجموعــة النيـتـروجيـن

6-1 ـ مقدمــة

تشمل هذه المجموعة العناصر التالية : النيتروجين والفوسفور والزرنيخ والانتيموان والبزموت. ولهذه العناصر توزيع إلكتروني خارجي من نوع ns^2np^3.

يبين الجدول (6-1) الرموز والأعداد الذرية والتركيب الالكتروني لعناصر مجموعة النيتروجين.

العنصر	الرمز	العدد الذري	التركيب الالكتروني
النيتروجين	N	7	$[He]\ 2s^2\ 2p^3$
الفوسفور	P	15	$[Ne]\ 3s^2\ 3p^3$
الزرنيـــخ	As	33	$[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$
الانتيموان	Sb	51	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$
البزمــوت	Bi	83	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6S^2\ 6p^3$

الجدول (6-1)
مجموعة النيتروجين

ونظرا لهذه البنية الالكترونية الخارجية، يمكن لكل عنصر من هذه الفصيلة أن يتخلى عن خمسة إلكترونات أو يضم ثلاثة إلكترونات فيصبح له تركيب إلكتروني مماثل للغاز النادر الذي يأتي قبله أو بعده في الجدول الدوري. ويتراوح عدد الأكسدة لهذه العناصر بين -3 و +5 كما هو مبين في الجدول (6-2).

درجة التأكسد	N	P	As	Sb	Bi
III —	NH_3	PH_3	$AsCl_3$	SbI_3	BiH_3
II —	N_2H_4	P_2H_4	–	–	–
I —	NH_2OH	–	–	–	–
O	N_2	P_4	–	–	–
I +	N_2O	$H[PO_2H_2]$	–	–	–
II +	NO	P_2Cl_4	–	–	–
III +	HNO_2	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2S_3
IV +	NO_2	$H_4P_2O_6$	–	–	–
V +	HNO_3	PCl_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5

الجدول (6–2)
درجات التأكسد لعناصر النيتروجين وبعض المركبات الموافقة لها

وتجدر ملاحظة ما يلي :

أ ـ لعناصر مجموعة النيتروجين جميعها أعداد الأكسدة التالية : — III ، + III و + V.

ب ـ يأخذ النيتروجين درجات الأكسدة من — III إلى + V جميعها.

يظهر التدرج من لا معدن (النيتروجين والفوسفور) إلى معدن (البزموت) واضحا في عناصر هذه الفصلية، إذ أن النيتروجين والفوسفور يشكلان أكاسيد حمضية فقط، ويشكل كل من الزرنيخ ولانتيموان أكاسيد مذبذبة (حمضية قاعدية)، بينما تكون أكاسيد البزموت قاعدية فقط. وتتشابه بصورة عامة، الخواص الكيميائية للنيتروجين والفوسفور إذ أن الروابط تكون تساهمية في معظم مركباتها.

ج ـ يختلف الفوسفور عن النيتروجين في إمكانيته استعمال الطبقة الثانوية 3d (وهي غير موجودة في النيتروجين).

6–2 ـ الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة النيتروجين

يتضمن الجدول (6–3) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة النيتروجين.

الخاصة \ العنصر	N	P	As	Sb	Bi
الكثافة،	1,02(صلب)	1,83(أبيض)	5,72	6,69	9,80
نقطة الانصهار،(°م)	– 210	+ 44,1	817 (تحت ضغط 36 جو)	631	271
نقطة الغليان،(°م)	– 196	280 (أبيض)	633	1380	1560
نصف القطر التساهمي (A°)	0,70	1,10	1,21	1,41	1,52
كمون التأين، (eV)	14,48	10,49	9,81	8,64	7,29
كمون المسري E° M^{3+}/M (فولط)	–	–	– 2,20	– 1,82	– 1,67
الكهرسلبية (حسب سلم بولينغ)	3	2,1	2,2	1,8	1,67

الجدول (6-3)
بعض الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة النيتروجين

تزداد الكثافة ونقطة الانصهار ونقطة الغليان بازدياد العدد الذري. وتكون عناصر هذه الفصلية، في الحالة الغازية، على شكل جزيئات ثنائية الذرة في النيتروجين (N_2) ورباعية الذرات على شكل هرم في الفوسفور والزرنيخ والانتيموان (P_4 ، As_4 ، Sb_4) أما بخار البزموت، بدرجات الحرارة جميعها، فجزيئاته مزيج من Bi و Bi_2. والنسبة المئوية لـ Bi هي 40 بدرجة حرارة 850°م وحوالي 50 بدرجة حرارة 1650°م، وما يقرب من 90 بدرجة 2070°م.ويتميز النيتروجين عن باقي عناصر مجموعته بكون الرابطة في الجزيء N_2 ثلاثية ($N \equiv N$).

لعناصر مجموعة النيتروجين جميعها، في الحالة الصلبة، بنية بلورية. ولا يمكن للعناصر الثلاثة الأولى من هذه المجموعة تشكيل مركبات يكون فيها العنصر أيونا موجبا، ويعزى ذلك إلى ارتفاع قيم كمون التأين لتلك العناصر. أما الانتيموان والبزموت فيمكنهما تشكيل مركبات ذات صفة أيونية.

3-6 ـ وجودها في الطبيعة

النيتروجين والفوسفور أكثر عناصر المجموعة انتشارا في الطبيعة.

يكوّن النيتروجين 75,5 % من الهواء وزنا و 78 % موليا، لذا يعتبر الهواء المصدر الرئيسي لاستحصال النيتروجين صناعيا. ويصادف النيتروجين في الطبيعة على شكل أملاح مثل نيترات الصوديوم (نيرات الشيلي) وعلى شكل مركبات عضوية (البقايا العضوية، بقايا اللحوم والأسماك...).

تبلغ نسبة الفوسفور في الطبيعة حوالي 0,11 %، وهو لا يوجد حرا، لكنه يصادف خاصة على شكل فوسفات الكالسيوم وفي الأباتيت $3Ca_3(PO_4)_2CaF_2$ وفي الفوسفوريت وفي سماد الطيور البحرية.

يشكل الزرنيخ في الطبيعة حوالي 5×10^{-4} % من القشرة الأرضية. وهو يصادف بشكل حر (بنسبة صغيرة جدا) أو على شكل مركبات نذكر منها على الأخص : $AsNi$ ، As_2Co ، $AsFe$ ، $AsSCo$ ، As_2S_3 ، As_4S_4 ، As_4O_6 و $Fe\ AsS$.

تبلغ نسبة الانتيموان في الطبيعة 5×10^{-5} % وهو يصادف، بصورة رئيسية، على شكل ستيبين Stibine $(Sb_2\ S_3)$ أو على شكل فالانتينيت $Sb_2\ O_3$ (الانتيموان الأبيض). يصادف الانتيموان في الحالة الحرة بنسبة قليلة جدا.

يوجد البزموت في الطبيعة (حوالي 5×10^{-5} %) في الحالة الحرة وكذلك على شكل ثلاثي كبريتيد ثنائي البزموت Bi_2S_3 مرافقا كبريتيدات الرصاص والزنك والفضة والقصدير والنحاس.

4-6 ـ النيتروجين

النيتروجين غاز عديم اللون والطعم والرائحة، لا يحترق ولا يساعد على الاحتراق وهو صعب التمييع ويتحول إلى سائل بالضغط والتبريد. يغلي النيتروجين السائل بالدرجة -196°م وهو أخف من الهواء، كما أنه قليل الانحلال في الماء (24 مل/لتر بالدرجة 0°م وتحت الضغط الجوي). ويعرف له نظيران طبيعيان هما ^{14}N (99,63 %) و ^{15}N (0,37 %).

تبلغ حرارة تفكك الجزيء N_2 945 كجول/مول وهو لا يتفكك حتى في الدرجات العالية من الحرارة (تبلغ نسبة تفككه 5 % بالدرجة 3500°م).

فالنتروجين، لهذا السبب، خامل كيميائيا في الشروط العادية، وتزداد فعاليته بارتفاع درجة الحرارة.

6-4-1 ـ تحضير النيتروجين واستعمالاته

أ ـ **صناعيا** : يحضر النيتروجين صناعيا بالتقطير التجزيئي للهواء السائل حيث يتقطر النيتروجين في الدرجة ‎-196‎°م قبل الأوكسيجين (‎-183‎°م) ويحضر أيضا بإمرار تيار من الهواء على فحم الكوك المسخن حتى درجة الاحمرار

$$2\,C + (O_2 + 4\,N_2) \longrightarrow 2\,CO + 4\,N_2$$

ب ـ **مخبريا** : يحضر النيتروجين مخبريا بعدة طرق أهمها :

ـ تسخين محلول مركز من نيتريت الأمونيوم إلى الدرجة 70°م :

$$NH_4\,NO_2 \longrightarrow 2\,H_2O + N_2$$

ـ تسخين ملح ثنائي كرومات الأمونيوم

$$(NH_4)_2\,Cr_2O^7 \xrightarrow{\triangle} Cr_2O_3 + 4\,H_2O + N_2$$

ـ أكسدة غاز النشادر بإمراره على أوكسيد النحاس المسخن :

$$3\,CuO + 2\,NH_3 \longrightarrow 3\,Cu + 3\,H_2O + N_2$$

ـ تفاعل غاز النشادر مع أوكسيد النيتروجين واستعمال النحاس المسخن كحفّاز :

$$4\,NH_3 + 6\,NO \xrightarrow{Cu} 5\,N_2 + 6\,H_2O$$

ـ تفاعل تحت كلوريت الكالسيوم مع غاز النشادر :

$$3\,Ca(OCl)_2 + 4NH_3 \longrightarrow 3CaCl_2 + 6H_2O + 2N_2$$

ـ يحضر النيتروجين شديد النقاوة بالتفكك الحراري لأزيد الصوديوم أو الباريوم :

$$3\,NaN_3 \longrightarrow 2\,Na + 3\,N_2$$

يستعمل غاز النيتروجين بكميات كبيرة لتحضير غاز النشادر، كما أنه يستخدم في ملء المصابيح الكهربائية ومقاييس الحرارة المستعملة لقياس درجات الحرارة العالية وفي تأمين جو واق ضد الأكسدة أثناء عمليات اللحام وكذلك عند نقل المواد سهلة الاحتراق أو الانفجار بتأثير أوكسيجين الهواء ويستعمل النيتروجين كغاز خامل عند القيام بالتفاعلات الكيميائية التي تتطلب جوا خاليا من الهواء.

6-4-2 ـ أكاسيد النيتروجين

يشكل النيتروجين مع الأوكسيجين خمسة أكاسيد ثابتة تناسب، من حيث تركيبها، درجات أكسدة النيتروجين التي تتراوح بين واحد وخمسة. ونورد في الجدول (6-4) أكاسيد النيتروجين الثابتة مع أسمائها وبعض خواصها الفيزيائية.

الخاصة / الأوكسيد	N_2O أحادي أوكسيد ثنائي النيتروجين	NO أحادي أوكسيد النيتروجين	N_2O_3 ثلاثي أوكسيد ثنائي النيتروجين	NO_2 ثنائي أوكسيد النيتروجين	N_2O_5 خماسي أوكسيد ثنائي النيتروجين
نقطة الانصهار، (°م)	-102,4	-163	-102	-10,2	30
نقطة الغليان، (°م)	-89	-151,8	4	22,4	-
حرارة التشكل، كيلوجول/مول في الحالة الغازية	-81,9	-90,3	-83,6	-33,4	-5,0

الجدول (6-4)
أكاسيد النيتروجين وبعض خواصها الفيزيائية

6-4-2-1 ـ أحادي أكسيد ثنائي النيتروجين N_2O :

هو غاز عديم اللون، له رائحة مستحبة ويؤدي استنشاقه بكميات قليلة إلى النشوة والميل إلى الضحك، كما أنه يستعمل كمخدر عندما يكون ممزوجا مع الأوكسيجين أو الهواء. ينحل N_2O في الماء البارد (1,3 حجم من الغاز في حجم واحد من الماء) وتكون انحلاليته أكبر في الكحول.

يحضر N_2O بالتفكك الحراري لفترات الأمونيوم المصهور في الدرجة 250°م:

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$$

لتحضير N_2O النقي، يسخن محلول نترات الأمونيوم في حمض الكبريت VI (H_2SO_4) أو في حمض النيتروجين V (HNO_3) بوجود كميات قليلة من الأيون Cl^- في المحلول. وللجزيء N_2O بنية خطية وهي على النحو التالي:

$$N \equiv N \longrightarrow \overline{O}| \longleftrightarrow N \Longleftarrow N = O$$

حيث يبلغ طول الرابطة N—N 1,129Å وطول الرابطة N—O 1,188Å كما يبلغ عزم ثنائي القطب 0,14 ديباي.

يتفكك N_2O بتأثير الحرارة (فوق 500°م) إلى العناصر المكونة له :

$$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$$

ولهذا يقوم N_2O بدور العامل المؤكسد في الدرجات العالية ويساعد على الاحتراق كالأوكسيجين. فعند تعرض مزيج مكون من حجوم متساوية من الهيدروجين و N_2O إلى شرارة أو لهب، يحدث انفجار عنيف :

$$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O \quad \triangle H = -323{,}9 \text{ k.J.}$$

ويقع الانفجار كذلك عند استعمال غاز الأمونيا بدلا من الهيدروجين.

6-4-2-2 ـ أحادي أوكسيد النيتروجين NO :

هو غاز عديم اللون وقليل الانحلال في الماء (0,07 حجم في حجم ماء وفي الدرجة 0°م). لا يتشكل NO بالتفاعل المباشر بين عناصره إلا في الدرجات العالية من الحرارة (3000°م) لذلك فهو يحضر بطرق غير مباشرة.

يحضر NO مخبريا بتأثير حمض النيتروجين V متوسط التركيز على النحاس :

$$8HNO_3 + 3Cu \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

ولتحضيره بنقاوة أكبر يستعمل أحد التفاعلات التالية :

$$2NaNO_2 + 2NaI + 4H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + 4NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$$

$$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$$

$$2HNO_3 + 3H_2SO_4 + 6Hg \longrightarrow 3Hg_2SO_4 + 4H_2O + 2NO$$

تجدر الملاحظة إلى أن هذه الطرق جميعها تستوجب جوا خاليا من الأوكسيجين نظرا للتفاعل السريع بين NO والأوكسيجين لتكوين NO_2 :

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

وهو يحضر صناعيا (لاستحضار $4NO_3$) بأكسدة غاز الأمونيا مع استعمال البلاتين كحفّاز :

$$4NH_3 + SO_4 \xrightarrow{700°م} 4NO + 6H_2O$$

يبلغ طول الرابطة بين عنصري النيتروجين والأوكسيجين في الجـزيء NO 1,15 A°، وهذا الطول وسط بين طول الرابطة الثنائية (1,20 Å) والثلاثية (1,06 Å) ولغاز NO عزم ثنائي قطب يساوي 0,16 ديباي.

يحتوي الجزيء NO على أحد عشر إلكترونا : عشرة منها على شكل خمسة أزواج وإلكترون أعزب. تتميز مثل هذه الجزيئات، بشكل عام، بقدرتها على التزاوج (dimerization) إلا أن التزاوج بالنسبة لأوكسيد النيتروجين لا يتم إلا في درجات الحرارة المنخفضة وفي الحالة السائلة. وهو أكثر أكاسيد النيتروجين استقرارا. إذ أنه لا يتفكك إلى

عناصره، بصورة ملحوظة، إلا في درجات الحرارة العالية (1000°م تقريبا). فهو لا يتخلى بسهولة عن أوكسيجينه ولا يساعد على الاحتراق إلا في درجة حرارة مرتفعة.

يتحول NO إلى NO_2 أو إلى (NO_3^-) بتأثير عوامل مؤكسدة نذكر منها :

- اتحاد الغاز NO مع أوكسيجين الهواء في الشروط العادية ليعطي غاز ثنائي أوكسيد النيتروجين كما ذكر سابقا.

- أكسدته باليود :

$$2\,NO + 3\,I_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 2\,HNO_3 + 6\,HI$$

- يتفاعل أحادي أوكسيد النيتروجين مع فوق منغنات البوتاسيوم في وسط حمضي ليعطي أيون النترات.

$$10NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightleftharpoons 10HNO_3 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O$$

ويُختزل NO بتأثير عوامل الاختزال. فهو يتفاعل مع الهيدروجين بفعل شرارة كهربائية على النحو التالي :

$$2\,NO + 2\,H_2 \rightleftharpoons N_2 + 2\,H_2O$$

لكن عند إمرار مزيج من الهيدروجين NO على مسحوق من البلاتين ينتج غاز الأمونيا حسب التفاعل التالي :

$$2\,NO + H_2O + SO_2 \rightleftharpoons N_2O + H_2SO_4$$

ويؤدي تفاعل التأكسد والاختزال الذاتي لأحادي أوكسيد النيتروجين في وسط قاعدي إلى تكوين أيون النيتريت NO_2^- وتحرير أحادي أوكسيد ثنائي النيتروجين وفق المعادلة :

$$4\,NO + 2\,KOH \rightleftharpoons N_2O + 2\,KNO_2 + H_2O$$

تعتبر تفاعلات الضم من أهم الخواص الكيميائية لأحادي أوكسيد النيتروجين من ذلك اتحاده المباشر مع الهالوجينات فيشكل مركبات من نوع NOX (هاليدات النيتروزيل)

$$2\,NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,NOCl$$

هاليدات النتروزيل عوامل مؤكسدة قوية قادرة على أكسدة عدة معادن، وهي تتفكك بتأثير الماء.

يدخل الجزيء NO كَلاَقِط في تركيب عدة معقدات (Complexes) ويمكنه منح إلكترون للأيون المركزي في المعقد كما هو الحال في $[Fe(NO)(H_2O)_5]^+$، كما يمكنه أن

يأخذ إلكترونا من الأيون المركزي كما هو الحال في المعقد $[Co(NO)(NH_3)_5]^{2+}$. وتجدر الاشارة إلى أن سلوك الجزيء NO في المعقدات من حيث تبادله للالكترونات مع الأيون المركزي غير واضح ويُعتمد في تحديد هذا السلوك (أخذ أو منح الالكترون) على الخواص الكيميائية للمعقد.

يلعب الأيون NO^+ دورا هاما في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي (Electrophilic Substitution)، ويتكون الأيون NO^+ بتأثير H_2SO_4 على N_2O_3 أو N_2O_4 حسب التفاعلات التالية :

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO^+ + 3\ HSO_4^- + H_3O^+$$

$$N_2O_4 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow NO^+ + NO_2^+ + 3\ HSO_4^- + H_3O^+$$

تعرف عدة مركبات تحتوي على الأيون NO^+ نذكر منها $NO^+\ HSO_4^-$ الذي يتشكل أثناء تحضير H_2SO_4 باستعمال طريقة غرف الرصاص، وكذلك أيضا NO^+ ClO_4^- و $NO^+\ BF_4^-$.

6-4-2-3 ـ ثلاثي أوكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_3 :

يحضر N_2O_3 بتفاعل مزيج يحوي كميات متساوية من NO و NO_2 :

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \qquad \triangle H = -\ 39{,}7\ k.J.$$

تبلغ نسبة N_2O_3 عند بلوغ التوازن 10 % بالدرجة 25°م وهو يتحول ابتداء من الدرجة 4°م إلى سائل أزرق داكن في حالة توازن مع بخار مكون من N_2O_3، NO و NO_2. ينزاح التوازن السابق إلى اليمين بالتبريد ويكون N_2O_3 في الدرجة − 102°م نقيا وعلى شكل جسم صلب ذي لون أزرق فاتح.

وينحل N_2O_3 في الماء مشكلا حمض النيتروجين III، ولذلك فهو يعتبر بلا ماء هذا الحمض :

$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_2$$

تعرف للحمض HNO_2 أملاح يمكن الحصول عليها مباشرة بتفاعل N_2O_3 مع محلول قاعدي. فمثلا :

$$N_2O_3 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NaNO_2 + H_2O$$

ولا تعرف بنية الجزيء N_2O_3 بدقة ويعتقد أنها على الشكل التالي :

O ← N(=O) — N=O

6-4-2-4 ـ ثنائي أوكسيد النيتروجين NO_2 ورباعي أوكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_4 :

NO_2 غاز أحمر بني اللون، سام، ذو رائحة كريهة وله طعم حمضي. يتكثف هذا المركب بسهولة في الدرجة 21,3 °م، ويتحول السائل الناتج بالتبريد إلى جسم صلب عديم اللون بالدرجة − 9,3 °م. وللجزيء NO_2 بنية غير خطية (O=N→O بزاوية 134°) حيث يبلغ طول الرابطة بين النيتروجين والأوكسيجين 1,20 Å، وهو يحتوي على إلكترون أعزب ممركز على النيتروجين، ولذلك فهو يتمتع بمغناطيسية طردية. يؤدي وجود الالكترون الأعزب في الجزيء NO_2 إلى حدوث تزاوج بين جزيئين وتشكيل جزيء N_2O_4 ذي مغناطيسية عكسية. ولدرجة الحرارة تأثير واضح على التوازن :

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad \triangle H = -57\ J/mol$$

ونورد في الجدول (6-5) نسبة NO_2 في المزيج (N_2O_4، NO_2) في حالة التوازن حسب درجة الحرارة :

درجة الحرارة، °م	− 11,2	21,3	26,7	50	60,2	100	135	140
نسبة NO_2 في المزيج (%)	0,01	0,1	20,1	40	52,8	90	99,1	100

الجدول (6-5)

نسبة NO_2 في المزيج (N_2O_4، NO_2) بحسب درجة الحرارة

يتبين من هذه النسب أن NO_2، في الحالتين الصلبة والسائلة (درجة حرارة أصغر من 21,3 °م)، يوجد بشكل رئيسي، على شكل جزيئات ثنائية N_2O_4 وابتداء من درجة الغليان (21,3 °م) إلى 140 °م ينزاح التوازن إلى اليسار ويتحول N_2O_4 تدريجيا إلى NO_2. وكنتيجة لهذا الأمر تكون كثافة المزيج $NO_2 - N_2O_4$ في الحالة الغازية وسطا بين قيمتي كثافة N_2O_4 وكثافة NO_2. وللجزيء N_2O_4 بنية مستوية، ويعتقد أن الشكل التالي هو الأكثر احتمالا لتلك البنية :

O=N(→O)—N(=O)→O ، الزاوية 126°، طول الرابطة N—N 1,64 Å

ويبلغ طول الرابطة بين النيتروجين والأوكسيجين 1,17 Å.

يحضر ثنائي أوكسيد النيتروجين NO_2 :

أ ـ بتأثير أوكسيجين الهواء على NO

ب ـ بتأثير HNO_3 المركز على النحاس :

$$Cu + 4\,HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O$$

ج ـ بالتفكك الحراري لأملاح النترات، باستثناء نترات المعادن القلوية ونترات الأمونيوم، فمثلا :

$$2\,Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$$

يبرّد المزيج الغازي الحاصل (O_2 و NO_2) لعزل أوكسيد النيتروجين.

تجدر الملاحظة إلى أن الحصول على NO_2 الخالي من N_2O_4 يستوجب تسخين الغاز الناتج في التفاعلات السابقة إلى درجة حرارة تفوق 140°م.

يتفاعل الأوكسيد NO_2 مع الماء مشكلا HNO_3 و HNO_2 :

$$2\,NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

ولهذا، فهو يعتبر كبلا ماء مزيج الحمضين HNO_2 و HNO_3، ومحلول الحمضين HNO_3 و HNO_2 غير ثابت إذ يتفكك HNO_2 بسهولة حسب التفاعل :

$$3\,HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

ويمكن تثبيت المحلول HNO_3 و HNO_2 بالتبريد أو بالتمديد.

وللأوكسيد NO_2 خواص مؤكسدة قوية؛ فهو قادر على أكسدة كثير من المواد :

$$NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$$

$$2\,NO_2 + 4HCl \longrightarrow 2\,NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

يتفاعل NO_2 مع H_2SO_4 المركز مشكلا كبريتات هيدروجين النيتروزيل و HNO_3 :

$$2\,NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \underline{NOH\,SO_4}\downarrow + HNO_3$$

ويقوم N_2O_4 أيضا بدور عامل مؤكسد في الوسط الحمضي :

$$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2\,HNO_2 \qquad E_o = 1,07\ volt$$

كما يتأين في الحموض اللامائية :

$$N_2O_4 \longrightarrow NO^+ + NO_3^-$$

ويعزى حصول هذا التفاعل إلى خاصة التأكسد والاختزال الذاتي لـ N_2O_4.

6-4-2-5 ـ خماسي أوكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_5

يكون N_2O_5، في الدرجة العادية من الحرارة، على شكل بلورات عديمة اللون وتبلغ كثافته 1,63 وينصهر بالدرجة 30°م ويغلي ما بين 45°م و 50°م. و N_2O_5 قليل الثبات ويمكن أن ينفجر بدون أي تأثير خارجي ظاهر.

يحضر N_2O_5 بنزع الماء من HNO_3 بواسطة P_2O_5 :

$$2HNO_3 + P_2O_5 \longrightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$$

أو بتفاعل الأوزون مع NO_2 أو بتفاعل الكلور مع نترات الفضة :

$$2\ NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$$

$$4\ AgNO_3 + 2Cl_2 \longrightarrow 4\ AgCl + 2\ N_2O_5 + O_2$$

بيّنت دراسات الخواص الضوئية والدراسات بأشعة X أن المركب N_2O_5 يتألف في الطور الصلب من أيونان NO_2^+ و NO_3^-. وتكون بنية الجزيء N_2O_5 في الحالة الغازية على الشكل التالي :

$$O \leftarrow N(=O) - O - N(=O) \rightarrow O$$

وهو يتفاعل مع الماء مشكلا حمض النيتروجين $\underline{\overline{V}}$:

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3$$

لهذا يعتبر كبلا ماء لهذا الحمض، وهو ذو خواص مؤكسدة :

$$I_2 + N_2O_5 \longrightarrow I_2O_5 + N_2$$

6-4-3 ـ الحموض الأوكسيجينية للنيتروجين وأملاحها :

تعرف للنيتروجين عدة حموض أوكسيجينية أهمها :

HNO_3 : حمض النيتروجين (V) أو حمض نترات الهيدروجين

HNO_2 : حمض النيتروجين (III) أو حمض نتريت (III) الهيدروجين

$H_2N_2O_2$: حمض هيبو النيتروجين (I) أو حمض نتريت (I) ثنائي الهيدروجين

6-4-3-1 ـ حمض النيتروجين(V) HNO_3

إن حمض النيتروجين(V)،في الحالة النقية، سائل عديم اللون، تبلغ كثافته 1,522، ينصهر بالدرجة – 41,6°م ويغلي بالدرجة 84°م. ويتفكك هذا المركب ببطء بفعل الضوء مشكلا NO_2 الذي يبقى منحلا فيه وهذا ما يجعل للسائل لون أصفر :

$$2\ HNO_3 \xrightarrow{h\nu} 2\ NO_2 + 1/2O_2 + H_2O$$

لحمض النيتروجين(V)، في الحالة الصلبة بنية بلورية جزيئية وتحتوي البلورة الأحادية على ستة عشر جزيئا. أما في الحالة الغازية، فيكون على شكل جزيئات ذات بنية مستوية ممثلة بالصيغتين الطنينيتين :

$$\text{H-O-N}(\text{=O})(\rightarrow \text{O}) \; (0{,}96\ \text{Å},\ 130°) \longleftrightarrow \text{H-O-N}(\text{=O})(\rightarrow \text{O}) \; (130°)$$

يبلغ طول الرابطة HO—N 1,41 Å وطول الرابطة N—O 1,21 Å. يحضر حمض النيتروجين(V) :

مخبريا : بتأثير H_2SO_4 على نيترات البوتاسيوم أو الصوديوم :

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na\,HSO_4 + HNO_3$$

وللحصول على HNO_3 النقي، تجرى عملية تقطير تحت الضغط المخفف.

صناعيا : بالأكسدة المحفّزة لغاز الأمونيا، حيث يمرر مزيج من الأمونيا والهواء على شبكة من البلاتين المسخن (850°م) فيتأكسد NH_3 إلى NO :

$$4\,NH_{3(g)} + 5\,O_{2(g)} \longrightarrow 4\,NO_{(g)} + 6\,H_2O_{(g)}$$

ويبرد المزيج الغازي الناتج لتفادي عملية تفكك NO إلى العناصر المكونة له ثم يتفاعل NO مع أوكسيجين الهواء ليشكل NO_2 الذي يتفاعل مع الماء مكونا HNO_3 :

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

$$NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

يؤكسد NO الذي لم يتفاعل من جديد بأوكسيجين الهواء :

$$3\,HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

تعطي هذه الطريقة محلولا من HNO_2 بتركيز وزني يبلغ 70 % تقريبا. ويمكن تحضير HNO_3 المركز بنسبة 98 % بتفاعل الماء أو محاليل HNO_3 الممدد مع N_2O_4 السائل والأوكسيجين تحت ضغط 50 جو. تجري هذه العملية بدرجة حرارة حوالي 70°م.

تتلخص الخواص الكيميائية لحمض النيتروجين(V) في ثلاث نقاط :

- سلوكه كحمض
- سلوكه كعامل مؤكسد
- سلوكه كمنتج للأيون NO_2^+

أ ـ يعتبر هذا الحمض من أقوى الحموض المعروفة من حيث قدرته على التأين في الماء. وهو يتفاعل كالحموض العادية الأخرى (HCl، H_2SO_4... الخ) مع الأكاسيد القاعدية والهيدروكسيدات وأملاح الكربونات مشكلا الأملاح الموافقة لها :

$$ZnO + 2\,HNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O$$

$$2\,HNO_3 + Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,H_2O$$

$$2\,HNO_3 + CuCO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

ويمكن إزاحته من أملاحه، نظرا لتطايره، بفعل حموض أضعف منه حمضية ولكن أقل تطايرا، فهو يستحضر مخبريا بتأثير حمض الكبريت على أملاح النترات.

ب ـ نظرا لاحتوائه على نسبة كبيرة من الأوكسيجين، ولسهولة تفككه يبدو من المنطقي أن يكون له، سلوك العامل المؤكسد وهذا ما تثبته التجارب، فهو على سبيل المثال، لا للحصر، يحول الكبريت إلى H_2SO_4 والفوسفور إلى H_3PO_4 والكربون إلى ثنائي أوكسيد الكربون... الخ :

$$S + 2\,HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,NO$$

$$P + 5\,HNO_3 \longrightarrow H_3PO_4 + 5\,NO_2 + H_2O$$

$$C + 4\,HNO_3 \longrightarrow CO_2 + 4\,NO_2 + 2\,H_2O$$

ويؤكسد HNO_3 المعادن جميعها باستثناء الذهب (Au)، والبلاتين (Pt)، والايريديوم (Ir)، والروديوم (Rh)، والنيوبيوم (Nb)، والتنتالوم (Ta).

وعند تفاعل حمض النيتروجين (V)، في شروط معينة من التركيز ودرجة الحرارة، مع الألومينيوم والحديد والنحاس والكروم يظهر غشاء من أوكسيد المعدن الموافق ليمنع استمرار التفاعل، وهذا ما يجعل هذه المعادن لا متأثرة أي سلبية (passive metal). ويتحول كل من القصدير والزرنيخ والتنغستين واليورانيوم إلى أكاسيدها بفعل HNO_3 أما المعادن الباقية فهي تتحول إلى أملاح النترات المقابلة.

بصورة عامة تعتبر تفاعلات HNO_3 تفاعلات معقدة إذ تعتمد على سلوك HNO_3 كعامل مؤكسد وكحمض قوي في آن واحد. ولا يتحرر الهيدروجين إلا بتفاعل الحمض شديد التمديد مع المغنيزيوم أو المنغنيز :

$$Mg + 2\,HNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2$$

أما في الحالات الأخرى جميعها فتختلف طبيعة المركبات الناتجة عن اختزال الحمض حسب نوعية المعدن والشروط العملية التي يتم فيها التفاعل. فيؤدي تفاعل حمض النيتروجين

المركز، مثلا، مع كل من النحاس والفضة والبزموت والزئبق إلى تشكل ثنائي أوكسيد النيتروجين NO_2، وإلى تكوين الأمونيا والهيدروكسيل امين مع كل من الحديد والزنك والكادميوم :

$$Cu + 4\,HNO_3 \longrightarrow Cu\,(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2$$

$$4\,Zn + 9\,HNO_3 \longrightarrow 4\,Zn\,(NO_3)_2 + 3\,H_2O + NH_3$$

$$3\,Zn + 7\,HNO_3 \longrightarrow 3\,Zn(NO_3)_2 + NH_2OH + 2\,H_2O$$

أما إذا كان الحمض ممددا فيحصل التفاعل التالي :

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 \longrightarrow 3\,Cu\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

أملاح النترات، في الحالة الصلبة، بلورية الشكل، وجميعها حلولة في الماء وهي تتفكك بالتسخين. وتختلف طبيعة نواتج التفكك حسب طبيعة الملح المتفكك :

$$2\,KNO_3 \longrightarrow 2\,KNO_2 + O_2$$

$$2\,Pb\,(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$$

$$NH_4\,NO_3 \longrightarrow N_2O + 2\,H_2O$$

$$2\,Ag\,NO_3 \longrightarrow 2\,Ag + 2\,NO_2 + O_2$$

وعند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) عبر محلول ممدد من HNO_3 يتحرر عنصر الكبريت :

$$3\,H_2S + 2\,HNO_3 \longrightarrow 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

أما إذا كان الحمض مركزا فيجري التفاعل التالي :

$$H_2S + 8\,HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 8\,NO_2 + 4\,H_2O$$

يؤكسد HNO_3 المركز فينطلق الكلور الذري وفق التفاعل التالي :

$$HNO_3 + 3\,HCl \longrightarrow NOCl + 2\,Cl + 2\,H_2O$$

ويدعى المزيج المكون من ثلاثة حجوم من حمض كلوريد الهيدروجين المركز وحجم واحد من حمض النيتروجين (V) المركز الماء الملكي (Aqua regia). وهذا المزيج أشد

فاعلية من كل من الحمضين بمفرده، فهو قادر حتى على أكسدة كل من الذهب والبلاتين وتحويلهما إلى ملح الكلوريد الموافق :

$$Au + (HNO_3 + 3\,HCl) \longrightarrow AuCl_3 + NO + 2\,H_2O$$

$$3\,Pt + 4\,(HNO_3 + 3\,HCl) \longrightarrow 3\,PtCl_4 + 4\,NO + 8\,H_2O$$

وتعزى هذه الفاعلية الشديدة للماء الملكي إلى وجود الكلور الوليد مع كلوريد النيتروزيل (NOCl) الذي يتخلى، بدوره، بسهولة عن عنصر الكلور.

ج ـ بتفاعل HNO_3 مع H_2SO_4 المركز مشكلا NO_2^+ الذي يستعمل في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في التفاعلات العضوية :

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2\,HSO_4^- + H_3O^+$$

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5\,NO_2 + H_2O$$

وتجدر الاشارة إلى أن حمض النيتروجين(V)يؤكسد كثيرا من المركبات العضوية بشدة ويُحولها إلى ثنائي أوكسيد الكربون.

تعرف لحمض النيتروجين (V) عدة استعمالات مخبرية وصناعية. فهو يستعمل مخبريا كعامل أكسدة لتحضير عدة أكاسيد معدنية وحموض أوكسيجينية، كما يستخدم في تحضير الماء الملكي وفي مجال التحليل الكيميائي الكيفي ويستعمل كعامل أكسدة في الكيمياء العضوية وكذلك لتحضير المركبات النيتروجينية. ولهذا الحمض أهمية بالغة في المجال الصناعي وذلك لاستعماله في تحضير بعض الأصبغة والمتفجرات مثل ثلاثي نيترو التولوين (T.N.T.) وكذلك في صناعة أفلام التصوير وفي تنظيف المعادن والنقش على النحاس. وله تطبيقات عديدة في صناعة البوليميرات (Polymers) مثل النايلون (Nylon). ويضاف، بشكل نقي، للوقود المستعمل في الصواريخ.

6-4-3-2 ـ حمض النيتروجين(III) HNO_2

هو حمض غير ثابت لا يمكن عزله، وهو لا يعرف إلا في محاليله المائية الممددة، أما أملاحه فثابتة. يتفكك HNO_2 بسهولة بالتسخين :

$$3\,HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

أو بتركيزه في محلول مائي :

$$2\,HNO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

ويحضر بانحلال الأوكسيد N_2O_3 في الماء بدرجة حرارة 0°م :

$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_2$$

أو بإزاحته من أملاحه وذلك بإضافة حمض قوي غير مؤكسد :

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2\,HNO_2$$

$$AgNO_2 + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_2$$

ولحمض النيتروجين (III) صفة حمضية ضعيفة ($Ka = 4,5x10^{-4}$) وله ولأملاحه خواص مؤكسدة ومختزلة، فهو يؤكسد يوديد الهيدروجين مثلا :

$$2\,HNO_2 + 2\,HI \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,NO + I_2$$

ويختزل أملاح فوق المنغنات وثنائي الكرومات والكلور والبروم :

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5KNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

$$HNO_2 + Br_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + 2\,HBr$$

وهو يتفاعل مع النشادر أو المركبات المحتوية على الجذر NH_2 محررا النيتروجين :

$$NH_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 2\,H_2O$$

تحضر أملاح النيتريت (III) بانحلال الأوكسيد N_2O_3 ($NO_2 + NO$) في محلول هيدروكسيد معدن قلوي :

$$2\,NaOH + N_2O_3 \longrightarrow 2\,NaNO_2 + H_2O$$

أو بالتفكك الحراري لنترات المعادن القلوية :

$$2\,KNO_3 \longrightarrow 2\,KNO_2 + O_2$$

وتحضر هذه الأملاح صناعيا بصهر مزيج من ملح النترات المقابل مع الرصاص أو الكربون :

$$NaNO_3 + Pb \longrightarrow NaNO_2 + PbO$$

وأملاح النيتريت (III) جميعها سامة وتتميز بانحلالية عالية في الماء باستثناء نيتريت الفضة $AgNO_2$ الضعيف الانحلال في الماء.

يبدو من الخواص الكيميائية لحمض النيتروجين(III) أن للجزيء بنيتين محتملتين هما :

$$H-O-N=O \quad \text{و} \quad H-N(=O)\rightarrow O$$

أما أيون النيتريت NO_2^- (III) فله بنية غير خطية تحوي رابطتين من نوع ورابطة غير متموضعة :

$$\left[O-N=O\right]^- \longleftrightarrow \left[O=N-O\right]^-$$

ويقوم الأيون NO_2^- بدور اللاقط في تشكيل بعض المعقدات كأيون سداسي نيتروكوبلت (III) :

$$4\,Co^{2+} + 4\,NO_2^- + 4\,H^+ + O_2 \longrightarrow 4\,[Co(NO_2)_6]^{3-} + 2\,H_2O$$

6-4-3-3 ـ حمض نتريت (I) ثنائي الهيدروجين $H_2N_2O_2$

يكون $H_2N_2O_2$ على شكل بلورات بيضاء اللون وهو شديد الانفجار خاصة عندما يكون جافا.

يذوب $H_2N_2O_2$ بسهولة في الماء ويتأين فيه على مرحلتين لدرجة محدودة مما يجعله ذا صفة حمضية ضعيفة. ويؤدي تسخين المحلول المائي لـ $H_2N_2O_2$ إلى تفكك هذا الحمض وفق التفاعل التالي :

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

ويحضر $H_2N_2O_2$ بتفاعل HNO_2 مع الهيدروكسيل أمين :

$$HNO_2 + NH_2OH \longrightarrow H_2N_2O_2 + H_2O$$

وتعرف أملاح مقابلة للحمض $H_2N_2O_2$، وتحضر أملاحه للمعادن القلوية مثلا بتعديل الحمض أو باختزال محلول النيتريت أو النترات بملغمة الصوديوم أو البوتاسيوم حيث يختزل الهيدروجين المتحرر أثناء هذا التفاعل الأيونات NO_3^- أو NO_2^- فيحولها إلى الأيون $N_2O_2^-$:

$$2\,NaNO_3 + (8H) \longrightarrow 4\,H_2O + Na_2\,N_2O_2$$

تكون بنية الجزيء $H_2N_2O_2$ على الشكل التالي

$$H-\underline{O}-N=N-\overline{O}-H$$

6-4-4 ـ مركبات النيتروجين مع الهيدروجين

6-4-4-1 ـ آزيد الهيدروجين HN_3

وهو سائل عديم اللون، ذو رائحة واخزة وتبلغ كثافته 1,26، ينصهر بالدرجة – 80°م ويغلي بالدرجة 37°م، وهو سامّ جدا وسهل الانفجار عند ملامسته للأجسام الساخنة :

$$2\ HN_3 \longrightarrow 3\ N_2 + H_2$$

هذا المركب غير ثابت في الحالة اللامائية بينما يكون ثابتا في محلوله المائي الذي له صفة حمضية ضعيفة ($K_a = 1,2 \times 10^{-5}$).

يحضرالحمض HN_3 بالتقطير التجزيئي لمزيج أزيد الصوديوم مع محلول مائي لحمض الكبريت (VI)، كما ينتج ازيد الصوديوم من تفاعل N_2O مع مصهور اميد الصوديوم :

$$N_2O + NaNH_2 \longrightarrow NaN_3 + H_2O$$

وللجزيء HN_3 عدة صيغ طنينية هي :

$$H-\overline{N} = \overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{N} \longleftrightarrow N \equiv \overset{\oplus}{N}-\underline{\overset{\ominus}{N}}-H \longleftrightarrow H-\underline{\overset{\ominus}{N}}-\overset{\oplus}{N} \equiv N$$

وأملاح الأزيد للمعادن القلوية ثابتة حتى الدرجة 300°م، بينما تكون أملاح الأزيد للمعادن الثقيلة مثل $Pb(N_3)_2$ و AgN_3 و $Ba(N_3)_2$ غير ثابتة وسهلة الانفجار.

6-4-4-2 ـ الأمونيـا (النشادر) NH_3

الأمونيا غاز عديم اللون، ذو رائحة قوية واخزة ومدمعة للعيون ومهيجة للأنسجة المخاطية وله طعم حاد، وهو أخف من الهواء إذ تبلغ كثافته في الشروط العادية 0,5863. نقطة انصهار الأمونيا – 77,8°م ونقطة غليانه – 33,4°م.

يمكن تحويل غاز الأمونيا إلى سائل عديم اللون بسهولة تحت ضغط 8,6 جو ودرجة حرارة 20°م، وتكون جزيئات الأمونيا في الحالة السائلة مرتبطة ببعضها بروابط هيدروجينية وهذا ما يفسر القيمة المرتفعة نسبيا لحرارة تبخره (32 كيلو جول/مول).

ولجزيء الأمونيا في الحالة الغازية شكل رباعي وجوه حيث يكون التهجين في ذرة النيتروجين من نوع sp^3 ويحتل زوج إلكتروني حر أحد الأفلاك الهجينة وتبلغ الزاوية HNH 107°، وطول الرابطة N—H 1,6 Å.

يتميز الأمونيا بعزم ثنائي قطب ضعيف (μ = 1,5 ديباي) وبمغناطيسية عكسية.

يعتبر الأمونيا أكثر الغازات انحلالا في الماء إذ أن حجما واحدا من الماء يحل 1150 حجما من الغاز في الدرجة 0°م (0,907 غ من الأمونيا في غرام واحد من الماء). يكون حجم المحلول الناتج عن انحلال الأمونيا في الماء أكبر من الحجم الأولي للماء وذلك ناتج عن السلوك غير المثالي للمحلول. وتتناقص انحلالية النشادر في الماء بارتفاع درجة الحرارة (700 حجم من الغاز في حجم ماء بدرجة حرارة 20°م) وتبعا لذلك يمكن تحرير غاز الأمونيا بصورة تامة من محاليله بالتسخين.

ينحل الأمونيا في الكحول والأسيتون والكلوروفورم والبنزين لكن انحلاليته في تلك المركبات تكون أقل من انحلاليته في الماء.

للأمونيا في الحالة السائلة، ثابت عزل كهربائي يساوي 22 بينما تبلغ قيمة ثابت العزل الكهربائي للماء 80 وهذا ما يجعل النشادر السائل ضعيف الناقلية الكهربائية.

تحضير الأمونيا

أ ـ يحضر الأمونيا مخبريا بتفاعل أملاح الأمونيوم مع هيدروكسيدات المعادن القلوية أو القلوية الترابية :

$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O$$

أو بالتحلل بالماء لمركبات نيتريدات المعادن الكهرايجابية مثل Li_3N أو Mg_3N_2 :

$$Li_3N + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ Li\,OH + NH_3$$

وتجدر الاشارة إلى تشكل الأمونيا في الطبيعة نتيجة لتفكك المواد العضوية الحية.

ب ـ يحضر الأمونيا، صناعيا، حسب طريقة هابر–بوش (Haber-Bosch) وذلك بالتفاعل المباشر بين النيتروجين والهيدروجين بدرجة حرارة 450°م إلى 550°م وتحت ضغط يتراوح بين 100 و 300 جو وبوجود حفاز وذلك وفق التوازن التالي :

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NH_{3(g)} \quad \triangle H = -46\ k.J./mol$$

تتوقف نسبة الأمونيا الناتج عن التفاعل السابق على عاملين أساسيين، بالاضافة إلى استعمال الحفّاز الملائم، هما درجة الحرارة والضغط.

فاعتمادا على مبدا لوشاتيليه (Le chatelier principle) ينزاح التوازن إلى اليمين (تشكيل الأمونيا) بانخفاض درجة الحرارة لأن التفاعل ناشر للحرارة، وبازدياد الضغط نظرا لنقصان عدد المولات من اليسار إلى اليمين (من 4 مول متفاعلة إلى 2 مول ناتجة).

وتجدر الملاحظة إلى وجوب اختيار درجة حرارة مناسبة لكي يجري التفاعل بسرعة كافية. وقد أدت الدراسات المستفيضة لهذا التفاعل أن أحسن الشروط للحصول على مردود أفضل هي :

- درجة حرارة تتراوح بين 450°م و 550°م
- ضغط يتراوح بين 100 و 300 جو
- استعمال الحديد ($Fe\alpha$) المنشط بوجود Fe_3O_4، Al_2O_3، K_2O و CaO كحفّاز.

ويبين الجدول (6-6) تأثير درجة الحرارة والضغط على التوازن

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

درجة الحرارة (°م)	$10^3 x K_p$	النسبة المئوية الحجمية لغاز الأمونيا في التوازن تحت الضغوط المختلفة				
		1 جو	30 جو	100 جو	200 جو	1000 جو
200	660	15,33	67,6	80,6	85,8	98,3
300	70	2,18	31,8	52,1	62,8	92,6
400	13,81	0,44	10,7	25,1	36,3	79,8
500	4,00	0,129	3,62	10,4	17,6	57,5
600	1,51	0,049	1,43	4,47	8,25	31,4
700	0,69	0,022	0,66	2,14	4,11	12,9
800	0,36	0,012	0,35	1,15	2,24	-
900	0,21	0,007	0,21	0,68	1,34	-
1000	0,13	0,004	0,13	0,44	0,87	-

الجدول (6-6)

النسبة المئوية الحجمية للأمونيا الناتج عن التوازن $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ **بحسب درجة الحرارة والضغط**

الخواص الكيميائية للأمونيا

الأمونيا ثابت في الشروط الطبيعية إلا أنه يتفكك إلى العناصر المكونة له تحت تأثير القوس الكهربائي. لا يحترق الأمونيا في الهواء لكن يمكن أن ينفجر المزيج المكون من الأمونيا والأوكسيجين النقي تحت ضغط عال.

أ ـ يتميز الأمونيا بخواص كيميائية تعتمد على وجود ثنائية إلكترونية حرة تميل إلى أخذ بروتون فيتشكل أيون الأمونيوم :

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

أو إلى الارتباط مع جزيئات أو أيونات لها أفلاك شاغرة مثل BF_3 و Cu^{2+} :

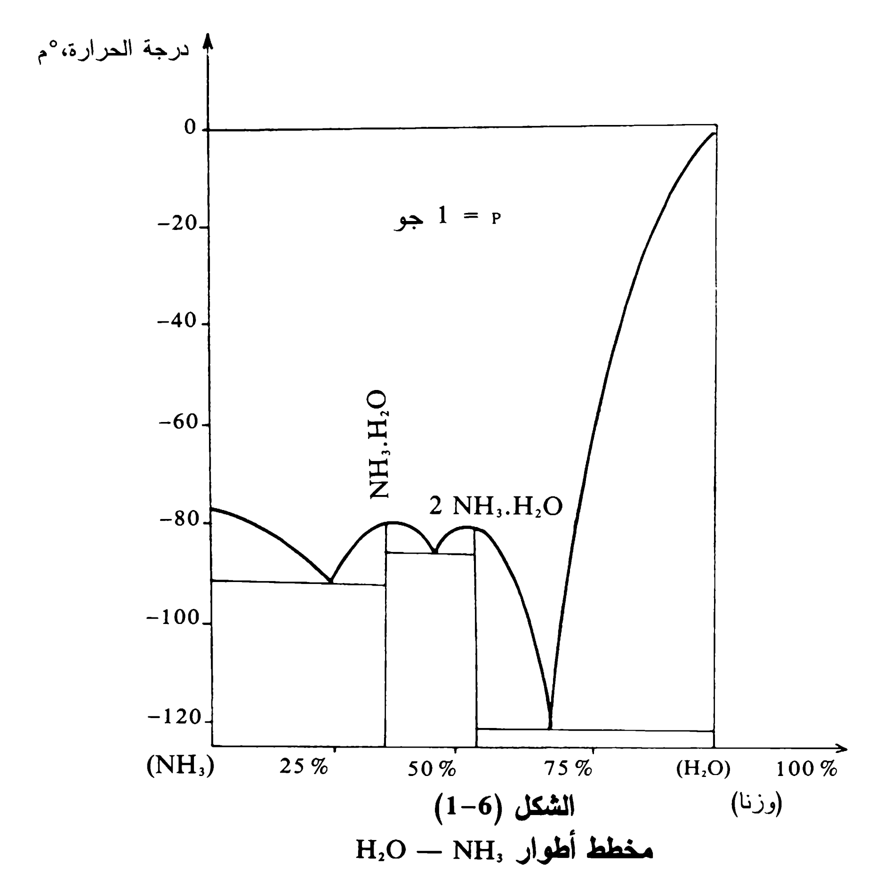
$$NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N - BF_3$$

$$4\,NH_3 + Cu^{2+} \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

ب ـ ينحل الأمونيا في الماء بصورة جيدة ليشكل جزيئات مميهة $(NH_3)_{aq}$ تتأين في الماء وفق التفاعل التالي :

$$(NH_3)_{aq} + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

يعرف عادة محلول الأمونيا المائي بهيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH لكن يجب التأكيد على عدم وجود جزيئات هيدروكسيد الأمونيوم في المحلول المائي في الشروط العادية.



الشكل (6-1)

مخطط أطوار $H_2O - NH_3$

يبين هذا الشكل مخطط أطوار النظام $NH_3—H_2O$ تحت الضغط الجوي. ويتضح من هذا المخطّط أن المركبين $NH_3.H_2O$ (أو NH_4OH) و $2NH_3.H_2O$ لا يتشكلان إلا بدرجة حرارة تساوي −80°م. ويكون الأمونيا، في المركبين السابقين، مرتبطا مع الماء بروابط هيدروجينية.

للمحلول المائي للأمونيا صفة قاعدية ضعيفة حيث يبلغ ثابت تأينه $K_a = 1,81 \times 10^{-5}$، ويعد الأمونيا قاعدة حسب تعريف لويس.

ج ـ يتفاعل غاز الأمونيا مع الأوكسيجين حسب الشروط التجريبية كما يلي :

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \xrightarrow[\text{بلاتين}]{\text{حرارة}} 4\,NO + 6\,H_2O$$

كما يتفاعل الأمونيا مع بعض الأكاسيد المعدنية والهالوجينات :

$$2\,NH_3 + 3\,CuO \longrightarrow N_2 + 3\,Cu + 3\,H_2O$$

$$2\,NH_3 + 3\,NiO \longrightarrow N_2 + 3\,Ni + 3\,H_2O$$

$$2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6\,HCl$$

ويقوم الأمونيا في التفاعلات السابقة جميعها بدور عامل اختزال.

د ـ يمكن أن يستبدل الهيدروجين في جزيء الأمونيا بصورة جزئية أو كلية بدرجة حرارة عالية :

$$NH_3 + Na \longrightarrow Na\,NH_2 + 1/2H_2$$

$$2\,NH_3 + Ca \longrightarrow Ca\,(NH_2)_2 + H_2$$

$$2\,NH_3 + 2Al \longrightarrow 2\,Al\,N + 3\,H_2$$

$$NH_3 + 4\,Fe \longrightarrow Fe_4N + 3/2H_2$$

أملاح الأمونيوم

تحضر أملاح الأمونيوم بتمرير غاز الأمونيا في محلول الحمض المقابل للملح أو بمزج الحمض مع محلول ملح كربونات الأمونيوم :

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

$$(NH_4)_2\,CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NH_4Cl + H_2O + CO_2$$

وتكون أملاح الأمونيوم على شكل بلورات عديمة اللون وهي بصورة عامة جيدة الذوبان والتأين في الماء. ويبين الشكل (6-2) انحلالية بعض أملاح الأمونيوم في الماء.

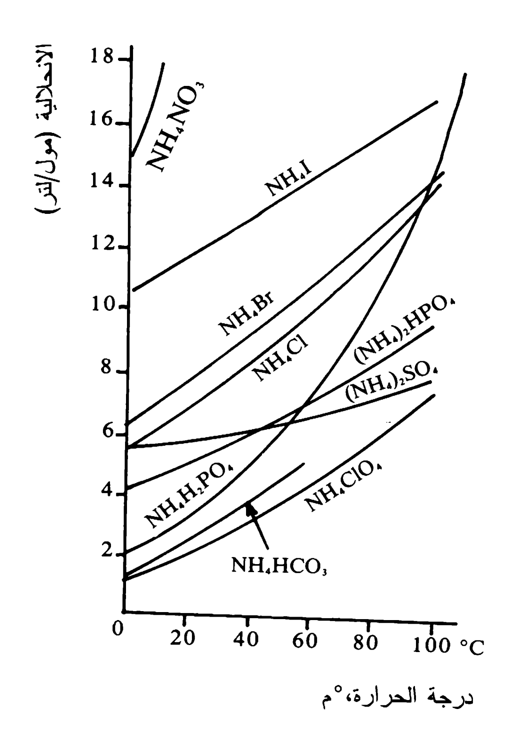
تشبه أملاح الأمونيوم في سلوكها الكيميائي أملاح المعادن القلوية إلا أنها تتطاير بالتسخين إلى حد التفكك وتكون نواتج هذا التفكك مرتبطة بطبيعة الأيون السالب الموجود في الملح بالشروط العملية فمثلا :

$$NH_4NO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} NH_3 + HNO_3$$

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{\Delta} 2H_2O + N_2$$

$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{\Delta} NH_3 + H_2O + CO_2$$

$$NH_4NO_{3(l)} \xrightarrow{\Delta} N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$$



الشكل (6-2)
ذوبانية أملاح الأمونيوم في الماء

تعرف لأملاح الأمونيوم عدة تطبيقات هامة منها تفاعل ملح كلوريد الأمونيوم مع الأكاسيد المعدنية لتنظيف سطوح المعادن من أجل تحضيرها للحام، كما يستعمل NH_4Cl في صنع البطاريات الجافة. ويدخل نترات الأمونيوم في صناعة الأسمدة النيتروجينية وصناعة بعض المتفجرات. ويستهلك كبريتات الأمونيوم بكميات كبيرة جدا في الزراعة وذلك على شكل أسمدة. ويستعمل كربونات الأمونيوم الهيدروجينية NH_4HCO_3 في صناعة المرطبات والخبز. ولكبريتيد الأمونيوم أهمية بالغة في الكيمياء التحليلية.

مشتقات الأمونيا

عند نزع ذرة هيدروجين من جزيء الأمونيا تبقى المجموعة NH_2^- أحادية التكافؤ. وينتج عن ترابط مجموعة NH_2 مع :

- مجموعة NH_2 ثانية تشكيل جزيء الهيدرازين $NH_2—NH_2$
- الهيدروكسيل OH فيتشكل الهيدروكسيل أمين $NH_2—OH$
- معدن أحادي التكافؤ فيتشكل أميد المعدن مثل أميد الصوديوم $NaNH_2$
- عنصر هالوجين فيتشكل هالوأمين مثل الكلوروامين H_2NCl.

وعند تبديل مجموعة الهيدروكسيل في حمض أوكسيجيني ما بالجذر NH_2^- ينتج أميد الحمض المقابل مثل :

الأسيتاميد $CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—NH_2$

وثنائي آميد حمض الكبريت المعروف عامة باسم السولفاميد

$$\begin{matrix} O & & NH_2 \\ & \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup & \\ & S & \\ & \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown & \\ O & & NH_2 \end{matrix}$$

وعند نزع ذرتي هيدروجين من الجزيء NH_3 يبقى جذر الايميد $NH =$ الثنائي التكافؤ وتسمى المركبات المحتوية على هذا الجذر مركبات الايميد مثل SrNH.

وعند نزع ذرات الهيدروجين الثلاث للجزيء NH_3 يبقى الجذر $N \equiv$ ثلاثي التكافؤ والذي يكون مع المعادن الكهرجابية، خاصة، مركبات ثنائية تدعى النيتريدات مثل AlN و Ca_3N_2.

6-4-4-3 ـ الهيدرازين N_2H_4

هو سائل عديم اللون يتجمد بالدرجة 2°م ويغلي بالدرجة 113,5°م وتبلغ كثافته 1,011 ويساوي ثابت عزله الكهربائي 52 وينحل في الماء بكافة النسب.

وللجزيء N_2H_4 البنية التالية :

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & N - N & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & & & H \end{matrix}$$

يحترق الهيدرازين في الهواء وتنتشر كمية كبيرة من الحرارة

$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + N_2 \quad \triangle H = -\,622\ k.J$$

لهذا التفاعل أهمية كبيرة مما يفسر استعمال الهيدرازين كوقود لدفع الصواريخ.

يحضر الهيدرازين بتفاعل الأمونيا مع أيون الكلوريت(I) ClO^- بوجود الجيلاتين أو الغراء الذي يعمل على ربط الآثار المتبقية من المعادن الثقيلة. يجري هذا التفاعل الذي يعرف بطريقة راشيغ (Raschig) على مرحلتين :

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow NH_2Cl + NaOH$$

$$NH_3 + NH_2Cl + NaOH \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

$$2\,NH_3 + NaOCl \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

للهيدرازين خواص قاعدية لكنها أضعف من الأمونيا ويشكل مع الماء جزيئات مميهة $N_2H_4.H_2O$. ونظرا لوجود ثنائيتين إلكترونيتين حرتين، يمكن للهيدرازين تشكيل نوعين من الأيونات : $[NH_2—NH_3]^+$ و $[NH_3—NH_3]^{2+}$. وينتج من اتحاد كل من الأيونين السابقين مع الحمض HCl الملحان التاليان : $[N_2H_5]Cl$ و $[N_2H_6]Cl_2$ حيث يكون الملح الأول أثبت من الملح الثاني في المحلول المائي. وللهيدرازين خواص اختزال أقوى من الأمونيا، خاصة في الوسط القلوي :

$$N_2H_4 + 4OH^- \longrightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^- \qquad E° = -\,1,6\ volt$$

ويتفاعل الهيدرازين مع الهالوجينات بصورة مشابهة للأمونيا :

$$N_2H_4 + 2\,X_2 \longrightarrow N_2 + 4\,HX$$

6-4-4-4 ـ الهيدروكسيل أمين NH_2OH

الهيدروكسيل أمين مادة صلبة بلورية بيضاء اللون ماصة للرطوبة، تنصهر بالدرجة 33°م، ويجب الاحتفاظ به بالدرجة 0°م لتفادي تفككه.

يحضر الهيدروكسيل امين :

ـ بالاختزال الكهربائي لحمض النيتروجين (V) :

$$HNO_3 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow NH_2OH + 2H_2O$$

ـ باختزال نتريت الصوديوم بواسطة ثنائي أوكسيد الكبريت

ـ باختزال ثنائي أوكسيد النيتروجين بغاز الهيدروجين في محلول لحمض كلوريد الهيدروجين بوجود البلاتين كحفّاز :

$$2NO_2 + 5H_2 + 2HCl \longrightarrow 2[NH_3OH]Cl + 2H_2O$$

للهيدروكسيل امنين خواص قاعدية ضعيفة ($K_a = 6,6 \times 10^{-9}$) :

$$NH_2OH_{aq} + H_2O \longrightarrow NH_3OH^+ + OH^-$$

وله كذلك خواص مؤكسدة واضحة وخواص اختزال.

يشكل الهيدروكسيل أمين مع الحموض القوية أملاح الهيدروكسيل أمونيوم مثل $(NH_3OH)Cl$ و $(NH_3OH)NO_3$ و $(NH_3OH)_2SO_4$ التي تتمتع بثبات كبير وذوبانية عالية في الماء.

6-4-4-5 ـ مركبات الأميد

لهذه المركبات الصيغة العامة التالية M^INH_2. وتحضر مركبات الأميد الموافقة للمعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية بالتفاعل المباشر بين الأمونيا والمعدن، كما يمكن استحضار هذه المركبات بإذابة المعدن في الأمونيا السائل، إلا أن هذه الطريقة تتطلب وقتا طويلا واستعمال عوامل حافزة .

مركبات أميد المعادن القلوية ذات خواص أيونية ولها خواص اختزال قوية، كما أنها تستعمل كثيرا في تفاعلات الكيمياء العضوية. تتفكك مركبات الأميد عند تسخينها فتتحول إلى مركبات الايميد وينطلق الأمونيا، فمثلا :

$$Sr(NH_2)_2 \longrightarrow SrNH + NH_3$$

6-4-4-6 ـ النيتريدات

تعرف ثلاثة أنواع من النيتريدات وذلك حسب نوعية الرابطة الموجودة بين عنصر النيتروجين والعنصر المتحد معه :

ـ نيتريدات أيونية ناتجة عن اتحاد النيتروجين مع المعادن التالية : Mg، Ca، Ba، Sr، Zr، Cd، Li و Th مثل Ca_3N_2 و Li_3N.

ـ نيتريدات تساهمية مع B، S، P مثل BN، S_4N_4 و P_3N_5.
ـ نيتريدات معدنية مع العناصر الانتقالية مثل VN، Mn_3N_2، Cr_2N و W_2N_3 والتي تتميز بخمول كيميائي كبير وقساوة عالية جدا ودرجات انصهار مرتفعة (ينصهر VN مثلا بدرجة حرارة تناهز 2570°م).

5-4-6 ـ مركبات النيتروجين مع الهالوجينات

يمكن تصنيف هذه المركبات إلى مجموعتين :

ـ مجموعة مركبات ازيد الهالوجين والتي لها الصيغة العامة XN_3.

ـ مجموعة هالوجينات النيتروجين ذات الصيغة NX_3 والتي يمثل فيها X نوعا واحد من الهالوجين أو نوعين مختلفين مثل NCl_3 أو $NFCl_2$.

تعتبر المركبات XN_3 مشتقة من حمض ازيد الهيدروجين وذلك بتعويض الهيدروجين بعنصر هالوجين. إن ازيد الفلور FN_3 غاز أخضر فاتح اللون، يتفكك ببطء وفق المعادلة :

$$2\,FN_3 \longrightarrow 2\,N_2 + N_2F_2$$

يكون BrN_3 سائلا في الشروط الطبيعية، أما IN_3 فهو جسم صلب شديد الانفجار.

وهنالك أيضا مركبات NF_3 و NCl_3. كما أن هنالك هاليدات النيتريل NO_2X وهاليدات النيتروزيل NOX (NO_2 هو جذر النيتريل و NO جذر النيتروزيل)، وجميعها ذات صفات مؤكسدة قوية.

5-6 ـ الفـوسفـور

للفوسفور ثلاثة أشكال متغايرة أساسية (Allotropic forms) هي : الفوسفور الأبيض والفوسفور الأحمر والفوسفور الأسود. لكل من هذه الأشكال المتغايرة الثلاثة عدة بنى بلورية مختلفة (Polymorphism).

أ ـ الفوسفور الأبيض

يكون الفوسفور الأبيض على شكل جزيئات P_4 ذات بنية رباعية الوجوه في كل الحالات (صلب وسائل وغاز) وحتى الدرجة 800°م. ويبلغ طول الرابطة P—P 2,21 Å والزاوية $\widehat{PPP}$ هي 60°. الفوسفور الأبيض جسم لين في درجة الحرارة العادية إذا كان نقيا. وتبلغ كثافته 1,83 ودرجة انصهاره 44,1°م ودرجة غليانه 280°م. يعتبر الفوسفور الأبيض من أنشط مغايرات الفوسفور ويشتعل تلقائيا في الهواء لذا فهو يحفظ في جو خال من الأوكسيجين ويحفظ عادة في الماء خوفا من احتراقه ولأنه عديم الذوبان في الماء.

يذوب الفوسفور الأبيض بسهولة في ثنائي كبريتيد الكربون والبنزين والايثر وغيرها من المُحلات غير القطبية.

الفوسفور الأبيض شديد الفعالية وهو سام (يؤدي استهلاك 0,1 غ منه إلى الموت) وعندما يتفاعل ببطء مع أوكسيجين الهواء ينتشر قسم من طاقة التفاعل على شكل ضوء وهو ما يسمى بالفسفرة(Phosphorescence).

يحضر الفوسفور باختزال فوسفات الكالسيوم بالكربون، وباستعمال السيليكا، في فرن كهربائي في درجة 800°م :

$$Ca_3 (PO_4)_2 + 3 Si O_2 + 5 C \longrightarrow 3 Ca Si O_3 + 5CO + 2 P$$

ويكون الفوسفور الناتج على شكل غاز مؤلف من الجزيئات P_4، وعند التبريد يتحول هذا الغاز إلى الفوسفور الأبيض.

ب ـ الفوسفور الأحمر

يتحول الفوسفور الأبيض أثناء خزنه، ببطء، إلى الفوسفور الأحمر. ويمكن تسريع **هذا التحول بالتسخين** أو بفعل الضوء. ويحضر الفوسفور الأحمر عمليا، بالتسخين البطيء **للفوسفور الأبيض في جو** خال من الهواء وبدرجة حرارة تتراوح بين 280 و 340°م :

$$P \text{ (أبيض)} \rightleftharpoons P \text{ (أحمر)} \qquad \triangle H = -16,8 \text{ J.}$$

يكون الفوسفور الأحمر على شكل بلورات، وهو غير سام ولا يذوب في أي محل وتبلغ كثافته 2,3 ويتسامى بالدرجة 416°م.

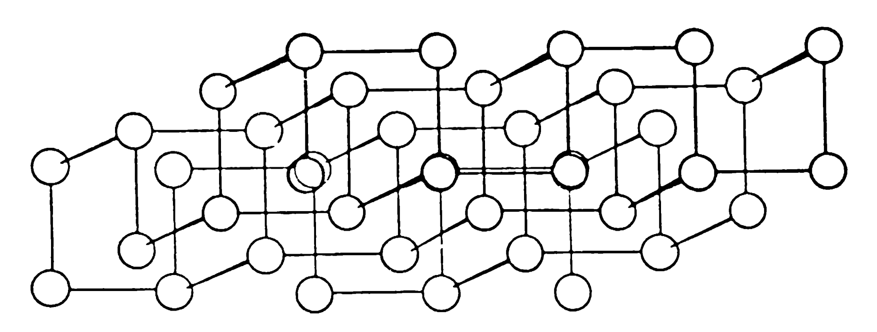
لا يشتعل الفوسفور الأحمر إلا إذا سخن إلى ما فوق 240°م وله فاعلية أضعف من فاعلية الفوسفور الأبيض. يعود الفارق في الفاعلية إلى اختلاف بنيتيهما. فبينما يكون الفوسفور الأبيض على شكل جزيئات P_4 تربط بينها قوى فاندرفالس الضعيفة، يعتقد أن للفوسفور الأحمر بنية متماسكة على شكل سلسلة كما هو مبين بالشكل التالي :

الشكل (6-3)
بنية الفوسفور الأحمر

ج ـ الفوسفور الأسود

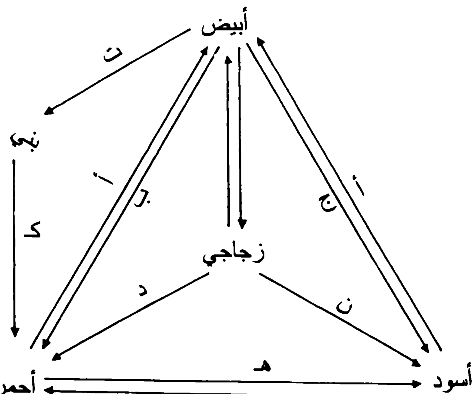
يحضر الفوسفور الأسود الذي هو على شكل بلورات، بتسخين الفوسفور الأبيض بالدرجة 200°م وتحت ضغط مرتفع جدا (12000 جو) أو بتسخين الفوسفور الأبيض بالدرجة 380°م ولمدة طويلة وباستعمال الزئبق كحفّاز. ويشابه الفوسفور الأسود في شكله الخارجي الغرافيت وتبلغ كثافته 2,7 وقساوته 2 وهو ناقل للكهرباء والحرارة.

للفوسفور الأسود بنية بلورية على شكل صفائح ثنائية متماسكة بشدة كما هو مبيّن بالشكل (6-4). يبلغ طول الرابطة P—P في الصفيحة نفسها 2,17 Å وتبلغ الزاوية PPP 99°، وتكون المسافة الصغرى بين صفيحتين متجاورتين 3,87 Å.



الشكل (6-4)
البنية البلورية للفوسفور الأسود

الفوسفور الأسود أقل فاعلية من الفوسفور الأحمر. يلخص الشكل (6-5) مختلف التحولات الداخلية لأشكال الفوسفور المغايرة مع بيان شروط تلك التحولات.



أ ـ انصهار
ب ـ تسخين إلى درجة حرارة تفوق 250°م.
ج ـ تسخين إلى درجة حرارة تفوق 220°م وتحت الضغط.
د ـ تسخين إلى درجة حرارة تفوق 450°م.
هـ ـ درجة حرارة 25°م وتحت ضغط عال.
و ـ تسامي بالفراغ.
ز ـ تسخين إلى درجة حرارة 250°م وتحت الضغط.
ن ـ تسخين إلى درجة حرارة 400°م وتحت الضغط.
ت ـ تبريد سريع للأبخرة.
ك ـ تسخين إلى درجة حرارة تفوق − 196°م.

الشكل (6-5)
التحولات الداخلية لأشكال الفوسفور المتغايرة

6-5-1 ـ استعمالات الفوسفور

يستعمل الفوسفور الأبيض في تحضير بعض الأدوية، ونظرا لكونه ساما فهو يستخدم في تركيب المواد المبيدات للفئران.

وللفوسفور الأحمر، وهو غير سام، عدة تطبيقات نذكر منها استعماله على شكل ثلاثي كبريتيد رباعي الفوسفور (P_4S_3) ممزوجا بكلورات البوتاسيوم $KClO_3$ ومسحوق الزجاج في طلي رؤوس أعواد الثقاب، ويُطلى السطح الذي يحك عليه العود بمزيج من الفوسفور الأحمر وثنائي أوكسيد المنغنيز ومسحوق الزجاج.

يستعمل الفوسفور في الصناعات الكيميائية على شكل ثلاثي كلوريد الفوسفور (PCl_3) وخماسي كلوريد الفوسفور (PCl_5) ومركبات عديدة أخرى مثل H_3PO_4، P_2O_5... الخ.

يتميز الفوسفور بفاعلية كيميائية أعلى بكثير من فاعلية النيتروجين فهو يتحد مع الأوكسيجين والكبريت والهالوجينات والهيدروجين وعدة معادن.

وتجدر الملاحظة إلى أننا لن نبين عند كتابة التفاعلات الكيميائية تركيب جزيئات الفوسفور، فنكتفي بكتابة الرمز P عوضا عن P_4 أو Px بصورة عامة.

6-5-2 ـ أكاسيد الفوسفور

تعرف للفوسفور ثلاثة أكاسيد رئيسية هي :

- ثلاثي أوكسيد ثنائي الفوسفور (P_2O_3) الذي يوجد عادة على شكل جزيئات ثنائية متماثرة (P_4O_6).
- ثنائي أوكسيد الفوسفور، وصيغته العامة $(PO_2)_n$
- خماسي أوكسيد ثنائي الفوسفور (P_2O_5) الذي توافقه جزيئات ثنائية متماثرة P_4O_{10}.

إضافة لهذا الأكاسيد، تُعرف للفوسفور أكاسيد من نوع POx ($2,5 \geqslant x \geqslant 1,5$) مثل P_4O_7 و P_4O_9 التي لها، بصورة عامة، تراكيب وبنى وسطية بين الأكاسيد الأساسية الثلاثة المذكورة سابقا.

أ ـ أكاسيد الفوسفور III : P_2O_3 و P_4O_6

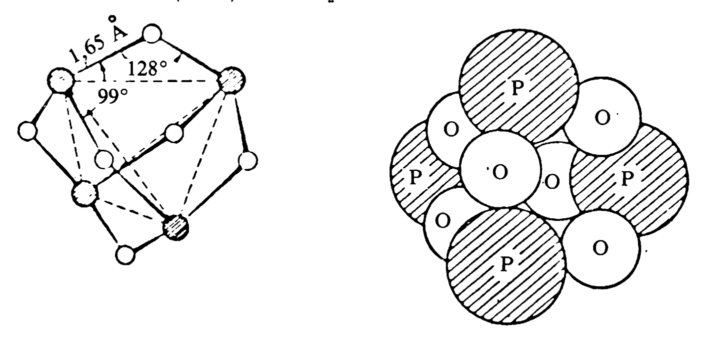
يكون أوكسيد الفوسفور (III) على شكل بلورات بيضاء وتبلغ كثافته 2,13 وهو ينصهر بالدرجة 22,5°م ويغلي بالدرجة 173°م وهو سام. وتوافق قيمة الكتلة الجزيئية لأوكسيد الفوسفور (III) في الحالتين السائلة والغازية الصيغة P_4O_6.

يحضر أوكسيد الفوسفور (III) باحتراق الفوسفور في كمية محدودة من الهواء :

$$4\,P + 3\,O_2 \longrightarrow P_4O_6$$

يتحتم استعمال كمية قليلة من الأوكسيجين وذلك لتفادي تكوين أوكسيد الفوسفور (V).

تحتل ذرات الفوسفور في الجزيء P_4O_6 رباعي وجوه وترتبط كل ذرتين من الفوسفور بواسطة ذرة أوكسيجين كما هو مبيَّن في الشكل (6-6).



الشكل (6-6)
بنية الجزيء P_4O_6

يتأكسد P_4O_6 تدريجيا في الهواء فيتحول إلى أوكسيد الفوسفور(V)P_4O_{10} ويحترق في الأوكسيجين بالتسخين.

يتفاعل P_4O_6 مع الماء البارد ويتشكل حمض الفوسفور (H_3PO_3) في حين يتحول في الماء الساخن إلى H_3PO_4 وثلاثي هيدريد الفوسفور أو الفوسفين (PH_3) :

$$P_4O_6 + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_3$$

$$P_4O_6 + 6\,H_2O \xrightarrow{\triangle} PH_3 + 3\,H_3PO_4$$

يتفاعل P_4O_6 مع الكلور والبروم والكبريت (بالدرجة 150°م)، كما أنه يتفاعل مع حمض كلوريد الهيدروجين فيتشكل ثلاثي كلوريد الفوسفور والحمض H_3PO_3 :

$$P_4O_6 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,H_3PO_3 + 2\,PCl_3$$

ب ـ أوكسيد الفوسفور (IV) : $(PO_2)_n$

ينتج هذا الأوكسيد عن التفكك الحراري لأوكسيد الفوسفور (III) بالدرجة 440°م ويكون على شكل بلورات شفافة لامعة. ويتفاعل أوكسيد الفوسفور (IV) مع الماء فيتشكل الحمضين H_3PO_3 و H_3PO_4 :

$$2\,(PO_2)_n + 3\,nH_2O \longrightarrow nH_3PO_3 + nH_3PO_4$$

ج ـ أوكسيد الفوسفور (V) : P_2O_5 أو P_4O_{10}

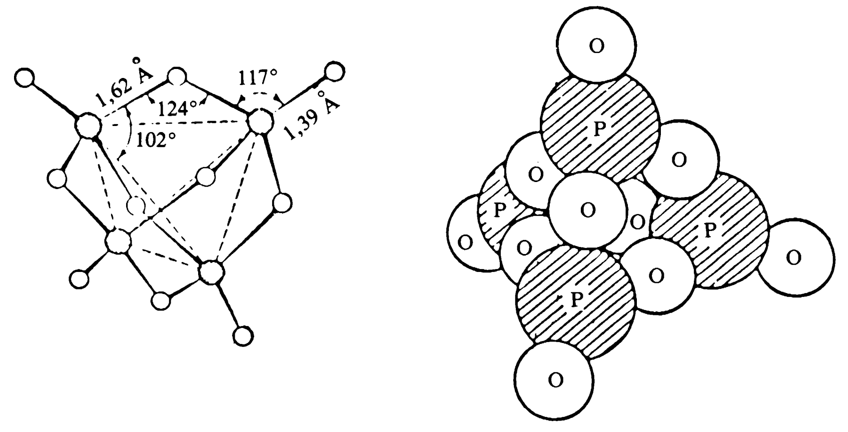
خماسي أوكسيد ثنائي الفوسفور جسم صلب أبيض اللون، يتبلور في ثلاثة مغايرات أساسية بالاضافة إلى الحالة اللابلورية.

توافق كثافة أوكسيد الفوسفور (V) في الحالة الغازية الصيغة P_4O_{10}، لكن الصيغة P_2O_5 هي المتداولة في كتابة التفاعلات الكيميائية.

يتميز أوكسيد الفوسفور (V) بامتصاصه الشديد للماء، فهو يستخدم، لذلك، كعامل نازع للماء في التفاعلات الكيميائية، وخاصة منها العضوية، وكأقوى عامل مجفف على الاطلاق إذ هو قادر على نزع الماء حتى من حمض الكبريت (VI) الذي يتحول إلى SO_3، ومن حمض النتروجين (V) الذي يتحول إلى N_2O_5.

يحضر P_2O_5 بحرق الفوسفور الأبيض بكمية كافية من الأوكسيجين.

للجزيء P_4O_{10} بنية P_4O_6 نفسها مع إضافة ذرة أوكسيجين إلى كل ذرة فوسفور. يمنح الفوسفور زوجا من الالكترونات لذرة الأوكسيجين لتكوين رابطة تساندية كما هو مبيّن في الشكل (6-7).



الشكل (6-7)
بنية الجزيء P_4O_{10}

6-5-3 ـ الحموض الموافقة لأوكسيد الفوسفور (V)

يتحد الأوكسيد P_2O_5 مع الماء فيشكل حموضا أوكسيجينية تختلف فيما بينها بنسبة الماء المضافة. تعرف ثلاثة حموض رئيسية ناتجة عن هذا الاتحاد :

$P_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2HPO_3$ ميتا حمض الفوسفور (حمض ثلاثي أوكسي فوسفات الهيدروجين)

بيرو حمض الفوسفور (حمض فوسفات مكرر الهيدروجين) $P_2O_5 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_4P_2O_7$

أورتو حمض الفوسفور (حمض فوسفات الهيدروجين) $P_2O_5 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_3PO_4$

أ ـ ميتا حمض الفوسفور HPO_3

يكون هذا الحمض على شكل جسم صلب زجاجي ينصهر بدرجة حرارة تتراوح بين 38 و 41°م، يذوب بسهولة في الماء ويتحول في محاليله إلى أورتو حمض الفوسفور وتزداد سرعة هذا التحول بارتفاع درجة الحرارة.

يحضر الحمض HPO_3 بتفاعل أوكسيد الفوسفور (V) مع الهواء الرطب، كما يحضر بتسخين فوسفات الأمونيوم أو بتسخين أحد الحمضين H_3PO_4 أو $H_4P_2O_7$:

$$nH_3PO_4 \rightleftharpoons (HPO_3)_n + nH_2O$$

يتبلمر الحمض HPO_3 بسهولة ويشكل حمضين موافقين للصيغة العامة $(HPO_3)_n$ حيث $n = 3$ أو 4.

تحضر أملاح ميتا فوسفات المعادن القلوية بنزع الماء من الأملاح الحمضية من نوع $M^I H_2 PO_4$ وذلك بتسخينها بدرجة حرارة تتراوح بين 300 و 1200°م حسب طبيعة المعدن :

$$n\,M^IH_2PO_4 \rightleftharpoons (M^I\,PO_3)_n + nH_2O$$

وتجدر الاشارة إلى أن في الحموض $(HPO_3)_n$ ترتبط كل ذرة فوسفور بمجموعة واحدة من — HO وهذا ما يفسر القوة النسبية للصفة الحمضية لهذه الحموض إذ أنها تتخلى بالسهولة نفسها تقريبا عن بروتوناتها جميعها وتكوِّن أملاحا معتدلة.

ب ـ بيرو حمض الفوسفور $H_4P_2O_7$

يحضر هذا الحمض بتسخين H_3PO_4 إلى درجة حرارة تقرب من 250°م :

$$2\,H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O$$

إن الحمض $H_4P_2O_7$ جسم صلب عديم اللون، درجة انصهاره منخفضة. يذوب هذا الحمض بسهولة في الماء ويتفاعل معه مشكلا أورتو حمض الفوسفور. تبلغ ثوابت تأينه المتتابعة ما يلي :

$K_1 > 10^{-1}$ ؛ $K_2 = 3,2 \times 10^{-2}$ ؛ $K_3 = 1,7 \times 10^{-6}$ و $K_4 = 6 \times 10^{-9}$

يعرف لبيرو حمض الفوسفور نوعان من الأملاح : $M_4{}^{I}P_2O_7$ و $M_2{}^{I}H_2P_2O_7$ مثل $Na_4P_2O_7$ و $Na_2H_2P_2O_7$ والتي تنتج عن تسخين الأملاح الحمضية $M^{I}H_2PO_4$ أو $M_2{}^{I}HPO_4$

للأيون $P_2O_7{}^{=}$ بنية مؤلفة من رباعي وجوه مرتبطين ببعضهما بواسطـة ذرة أوكسيجين :

```
        ⊖O          O⊖
         |          |
O ←———   P  —O—     P ———→ O
         |          |
        ⊖O          O⊖
```

ج ـ أورتو حمض الفوسفور H_3PO_4

يعتبر أورتو حمض الفوسفور من أهم مركبات الفوسفور نظرا لتعدد تطبيقاته واستعمالاته في مجالات مختلفة، يكون هذا الحمض، في الحالة النقية، على شكل بلورات عديمة اللون، وتبلغ كثافته 1,88 وهو ينصهر بالدرجة 42,3°م. لا يكوِّن H_3PO_4 مركبات مائية لكنه ينحل بسهولة في الماء ويباع على شكل محلول يبلغ تركيزه 85 %.

يحضر حمض الفوسفور بتفاعل الماء مع خماسي أوكسيد ثنائي الفوسفور أو بأكسدة الفوسفور الأحمر بحمض النيتروجين (V) :

$$P + 5HNO_3 \rightleftharpoons H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

وفي الصناعة يحضر حمض الفوسفور بتأثير H_2SO_4 على فوسفات الكالسيوم المستخرج من مناجم الفوسفات الطبيعي :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 3\,CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

ويعزل ملح كبريتات الكالسيوم الراسب، بعملية الترشيح ويركز المحلول الحاصل بالتبخير.

الحمض H_3PO_4 ثابت حتى درجة الحرارة 200°م لكنه يتحول بزيادة التسخين (250°م) إلى بيرو حمض الفوسفور أو إلى ميتا حمض الفوسفور في الدرجة 800°م.

يختلف حمض H_3PO_4 عن حمض HNO_3 اختلافا كليا من حيث خواص الأكسدة والاختزال، فالثانـي مؤكسد قوي أما الأول فهو غير مؤكسد على الاطلاق في الشروط العادية ولا يُختزل إلا في الدرجات العالية من الحرارة (1000°م) كتفاعله مع الكربون مثلا :

$$2H_3PO_4 + 5C \xrightleftharpoons{1000°م} 3H_2O + 2\,P + 5CO$$

يتأين H_3PO_4 وفق المعادلات الثلاث التالية :

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 7{,}5x10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^= \qquad K_2 = 2{,}6x10^{-8}$$

$$HPO_4^= + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 1{,}8x10^{-12}$$

يتبين من قيمة ثابت التأين الأول (K_1) لهذا الحمض أنه متوسط القوة، أما الأيونات $H_2PO_4^-$ و $HPO_4^=$ فهما حمضان ضعيفان.

يمكن التفريق عمليا بين الحموض HPO_3، $H_4P_2O_7$ و H_3PO_4 بمعالجة المحلول بنترات الفضة الذي يعطي مع الأيون PO_4^{3-} راسبا أصفر اللون Ag_3PO_4، بينما يعطي كل من الأيونين PO_3^- و $P_2O_7^{4-}$ راسبا أبيض اللون $AgPO_3$ و $Ag_4P_2O_7$. ويمكن التفريق بين HPO_3 و $H_4P_2O_7$ استنادا إلى تأثيرهما على البروتينات التي تتخثر بفعل HPO_3 ولا تتخثر بفعل $H_4P_2O_7$.

وتجدر الاشارة إلى أن استعمال طريقة الكروماتوغرافيا ثنائية الأبعاد (two dimensional chromatography) تمكن من التفريق بين مختلف أيونات الفوسفات.

يتضح من دراسة حموض وأملاح الفوسفات أن بنى هذه المركبات تخضع إلى القوانين التالية :

- تتألف الأيونات السالبة في هذه المركبات من رباعيات الوجوه [PO_4] كما هو الحال في أملاح السيليكات.

- ترتبط رباعيات الوجوه [PO_4] ببعضها بواسطة ذرة أوكسيجين واحدة. لذا تتصل رباعيات الوجوه ببعضها.

- ترتبط كل ذرة فوسفور في هذه المركبات على الأقل بذرة أوكسيجين بواسطة رابطة ثنائية، بحيث لا يمكن لذرة الأوكسيجين هذه أن تتحد بعناصر إضافية أخرى.

- عند ارتباط عدة مجموعات — HO بنفس ذرة الفوسفور تتفكك أولى هذه المجموعات بسهولة وثانيتها بصورة ضعيفة وثالثتها بصورة ضعيفة جدا.

تكون الصيغة العامة لأملاح الفوسفات المتعددة (polyphosphates) على النحو التالي $M^I_{n+2} (P_n O_{3n+1})$ ويمكن تمثيل بُناها بالأشكال الآتية :

$$M_3^I \left[{}^{\ominus}O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{|}}{P}} - O^{\ominus} \right]$$

$M_3^I (PO_4)$

فوسفات

$$M_4^I \left[{}^{\ominus}O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}}\, O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}}\, O^{\ominus} \right]$$

$M_4^I (P_2O_7)$

بيرو فوسفات

$$M_5^I \left[{}^{\ominus}O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}} - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}} - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}} - O^{\ominus} \right]$$

$M_5^I (P_3O_{10})$

ثري فوسفات

$$M_n^I \left[HO - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}} - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}} - \cdots - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{P}} - OH \right]$$

$M_n^I [P_nO_{3n-1} (OH)_2]$

متعدد فوسفات

4-5-6 ـ أملاح الفوسفات

يشكل أورثو حمض الفوسفور ثلاثة أنواع من الأملاح ناتجة عن الاستبدال التدريجي للهيدروجين بمعدن ما : $M^IH_2PO_4$، $M_2^IHPO_4$ و $M_3^IPO_4$.

الأملاح الحمضية $M^IH_2PO_4$ جميعها تنحل جيدا في الماء أما الأملاح الأخرى ($M_2^I HPO_4$ و $M_3^IPO_4$) فهي ضعيفة الانحلال بصورة عامة.

تحضر أملاح الفوسفات للمعادن القلوية بتعديل محاليل هيدروكسيدات أو مركبات الكربونات لهذه العناصر :

$$H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + H_2O$$

$$Na_2HPO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_3PO_4 + H_2O$$

توافق هذه التفاعلات ثلاثة انعطافات في منحنى تعديل H_3PO_4 بهيدروكسيد الصوديوم، وقد لا يكاد يظهر المنعطف الثالث الموافق لتكوين الملح Na_3PO_4.

تحضر أملاح الفوسفات المعتدلة (التي تكون عادة عديمة الذوبان في الماء) بتفاعل أملاح الفوسفات الحمضية مع أملاح أخرى سهلة الذوبان :

$$2\ Na_2HPO_4 + 3\ AgNO_3 \rightleftharpoons Ag_3PO_4 + 3\ NaNO_3 + NaH_2PO_4$$

تعتبر المركبات $(NH_4)_2\ HPO_4$، Na_2HPO_4، $Na(NH_4)\ HPO_4.4\ H_2O$ و $KH_2\ PO_4$ من أهم أملاح الفوسفات نظرا لكثرة استعمالاتها في الكيمياء التحليلية وفي صناعة الأدوية والنسيج وخاصة كأسمدة.

لملح فوسفات رباعي الهيدروجين الكالسيوم $CaH_4(PO_4)_2$ أهمية بالغة في الزراعة نظرا لذوبانيته في الماء ممّا يسمح للنباتات بامتصاصه.يحضر هذا الملح صناعيا بمعالجة حجر الفوسفات بحمض الكبريت (VI) الممدّد

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\ CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

ويطلق عادة على المزيج الناتج اسم « السوبر فوسفات ».

6-5-5 ـ مركبات الفوسفور مع الكبريت

يشكل الفوسفور مع الكبريت عدة مركبات أهمها : P_2S_5، P_4S_3، P_4S_5، P_4S_7 و P_4S_{10}. وتنتج هذه المركبات عن التفاعل المباشر بين الكبريت والفوسفور في جو من غاز ثنائي أوكسيد الكربون وفي درجة حرارة تفوق 100°م. وقد يستحسن استعمال الفوسفور الأحمر عوضا عن الفوسفور الأبيض الذي يتفاعل بعنف. ويمكن الحصول على مركب معين ما P_xS_y باستعمال الكميات المناسبة من عنصري الكبريت والفوسفور.

مركبات الكبريت مع الفوسفور ثابتة في الدرجة العادية من الحرارة وفي جو خال من الرطوبة لكنها تحترق في الهواء بالتسخين :

$$P_4S_3 + 8\ O_2 \rightleftharpoons 2\ P_2O_5 + 3\ SO_2$$

يستعمل ثلاثي كبريتيد رباعي الفوسفور P_4S_3، بصورة خاصة، في صناعة أعواد الثقاب.

6-5-6 ـ المركبات الهالوجينية للفوسفور

يشكل الفوسفور مع الهالوجينات عدة مركبات من نوع PX_3، PX_5 و P_2X_4 بالاضافة إلى مركبات أخرى تحوي نوعين أو أكثر من الهالوجينات مثل PF_2Cl، PF_3Cl_2 و PF_3Br_2. والأملاح PX_3 و PX_5 هي الأكثر شيوعا ونورد في الجدول (6-7) بعض خواصها.

المركب	PF_3	PF_5	PCl_3	PCl_5	PBr_3	PBr_5	PI_3
الحالة في الشروط الطبيعية واللون	غاز عديم اللون	غاز عديم اللون	سائل عديم اللون	بلورات عديمة اللون	سائل عديم اللون	بلوري برتقالي	بلوري أحمر
نقطة الانصهار (°م)	160 –	83 –	91 –	–	41,5 –	–	61
نقطة الغليان (°م)	95 –	75 –	75,9 –	–	176	106	–

الجدول (6-7)
بعض خواص هاليدات الفوسفور

تحضر هاليدات الفوسفور باستثناء المركبات المحتوية على الفلور بالتفاعل المباشر بين العناصر المتشكلة منها :

$$2P + 3X_2 \rightleftharpoons 2PX_3$$

أما المركبان PF_3 و PF_5 فيحضران بتفاعل تبادل الهالوجين :

$$2\ PCl_3 + 3\ ZnF_2 \rightleftharpoons 2\ PF_3 + 3\ ZnCl_2$$

$$2\ PCl_5 + 5\ CaF_2 \rightleftharpoons 2\ PF_5 + 5\ CaCl_2$$

البنية الجزيئية للمركبات PX_3 رباعية الوجوه حيث يحتل الفوسفور المركز وتحتل ذرات الهالوجينات ثلاثة رؤوس، أما الرأس الرابع فيشغله زوج إلكتروني حر. وللجزيئات PX_5 في الحالة الغازية، بنية هرم ثلاثي مضاعف، أما في الطور الصلب فتكون بنيتها أيونية. وتتفاعل المركبات PX_3 مع الماء مشكلة الحمض H_3PO_3 وحمض هاليد الهيدروجين المقابل :

$$PX_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HX$$

يجري هذا التفاعل على مرحلتين حيث يتشكل POX في المرحلة الأولى و H_3PO_3 في المرحلة الثانية :

$$PX_3 + H_2O \longrightarrow POX + 2HX$$

$$POX + 2\ H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + HX$$

ويتفكك PX_5، بصورة تامة، في الماء على مرحلتين :

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2\,HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$

لهاليدات الفوسفور PX_3 و PX_5 تطبيقات هامة في ميدان الكيمياء العضوية حيث تستعمل كعوامل هلجنة.

6-5-7 ـ المركبات الهيدروجينية للفوسفور

تعرف للفوسفور عدة مركبات هيدروجينية نذكر منها PH_3، P_2H_2، P_2H_4، P_3H_5 و $P_{12}H_8$. ويعتبر ثلاثي هيدريد الفوسفور (PH_3)، والذي يسمى عادة الفوسفين، أهم هذه المركبات.

PH_3 غاز عديم اللون، سام وتبلغ نقطة انصهاره -133,7°م ونقطة غليانه -89,7°م.

للجزيء PH_3 بنية هرمية حيث تبلغ الزاوية HPH 93,7°. والرابطة P-H أضعف من الرابطة N-H في النشادر مما يجعل PH_3 أقل ثباتا من النشادر.

يحضر PH_3 بعدة طرق نذكر منها :

ـ تأثير محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم على الفوسفور الأبيض :

$$3\,NaOH + 4P + 3H_2O \longrightarrow 3\,NaH_2\,PO_2 + PH_3$$

ـ حلمهة ملح ثنائي فوسفيد ثلاثي المغنيزيوم :

$$Mg_3\,P_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 3\,Mg\,(OH)_2 + 2\,PH_3$$

ـ إضافة محلول هيدروكسيد معدن قلوي على أملاح الفوسفونيوم :

$$PH_4Cl + NaOH \longrightarrow PH_3 + NaCl + H_2O$$

يحترق PH_3 في الهواء مشكلا P_2O_5 :

$$2\,PH_3 + 4\,O_2 \longrightarrow P_2O_5 + 3\,H_2O$$

كما أنه يتفاعل مع غاز الكلور ومع الحموض الهالوجينية (HX) الجافة :

$$PH_3 + 4\,Cl_2 \longrightarrow 3\,HCl + PCl_5$$

$$PH_3 + HX \longrightarrow PH_4X$$

ينحل PH_3 في الماء بنسبة ضئيلة (26 % حجما)، بالمقارنة مع NH_3، وله خواص اختزالية.

ينتج عن حلمهة ملح فوسفيد الكالسيوم Ca_3P_2، بالاضافة إلى PH_3، غاز آخر هو P_2H_4 الذي يشبه الهيدرازين بالنسبة للنيتروجين. و P_2H_4، في الحالة السائلة، عديم اللون، يحترق تلقائيا في الهواء ويغلي بدرجة حرارة تقرب من 58°م.

6-6 ـ الزرنيخ

للزرنيخ عدة أشكال متغايرة وهي :

أ ـ الزرنيخ المعدني وهو جسم بلوري رمادي اللون، هش، لين وله بريق معدني وهو ثابت وناقل للكهرباء.

تبلغ كثافة الزرنيخ المعدني 5,72 ويتسامى بدون انصهار بالدرجة 633°م مشكلا ابخرة مؤلفة من جزيئات As_4 التي تتفكك بدورها بدرجة حرارة حوالي 1700°م إلى جزيئات As_2.

ب ـ عند تكثيف أبخرة الزرنيخ الرمادي بسرعة، تتشكل بلورات لينة ذات لون أصفر تشبه الشمع وهو ما يسمى بالزرنيخ الأصفر والذي هو أقل ثباتا من الزرنيخ الرمادي.

يتحول الزرنيخ الأصفر بسرعة إلى الزرنيخ الرمادي بالتسخين أو بتأثير الضوء.

تبلغ كثافة الزرنيخ الأصفر 1,97 ويذوب في ثنائي كبريتيد الكربون كما أن له خواصا اختزالية قوية.

ج ـ الزرنيخ البني وهو جسم صلب، تبلغ كثافته 3,9 ويحضر باختزال محاليل أوكسيد الزرنيخ (III) في وسط حمضي بكلوريد القصدير (II).

د ـ الزرنيخ الأسود وهو جسم شفاف لا بلوري تتراوح كثافته بين 4,7 و 5,1 ويمكن الحصول عليه بالتكثيف البطيء لأبخرة الزرنيخ.

يتأكسد الزرنيخ المعدني ببطء بأوكسيجين الهواء بالدرجة العادية من الحرارة ويتشكل أوكسيد الزرنيخ (III) As_4O_6 كما أنه يحترق بالتسخين الشديد في أوكسيجين الهواء مشكلا نفس الأوكسيد.

يتفاعل الزرنيخ مع الهالوجينات مشكلا مركبات الهاليدات المقابلة ويتأكسد بفعل الحموض (مثل HNO_3) وتتشكل حموض أوكسيجينية.

الزرنيخ سام جدا إذا استهلك بكميات كبيرة ويستعمل بكميات قليلة في تحضير بعض الأنواع من الأدوية.

1-6-6 ـ أكاسيد الزرنيخ وحموضه الأوكسيجينية وأملاحه

يشكل الزرنيخ الأوكسيدين As_2O_3 و As_2O_5 حيث يكون للزرنيخ فيها عدد الأكسدة III و V على التوالي.

ثلاثي أوكسيد ثنائي الزرنيخ As_2O_3

As_2O_3 جسم صلب زجاجي عديم اللون وسام جدا (0,1 غ تؤدي إلى الموت). تبلغ كثافة As_2O_3 3,7 نقطة انصهاره 200°م وحرارة تكوينه 6,43 ك جول/مول.

يتبخر As_2O_3 بالتسخين ويوافق بخاره في الدرجة 800 الصيغة As_4O_6. يحضر As_2O_3 (أو As_4O_6) صناعيا بحرق كبريتيد زرنيخيد الحديد FeAsS بأوكسيجين الهواء :

$$2\,FeAsS + 5\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + As_2S_3$$

ويحضر مخبريا بأكسدة الزرنيخ بواسطة حمض نيترات الهيدروجين.

إن ثلاثي أوكسيد ثنائي الزرنيخ متوسط الانحلال في الماء وتزداد ذوبانيته بارتفاع درجة الحرارة.

يشكل المحلول المائي لهذا الأوكسيد حمض الزرنيخ (III) H_3AsO_3 الغير ثابت والذي لا يعرف إلا في محاليله، ويمكن كتابة صيغة هذا الحمض على النحو التالي : $As(OH)_3$.

يتفكك هذا المركب في الماء كحمض أو كقاعدة :

$$H_3AsO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + H_2AsO_3^- \qquad K_{a_1} = 4x10^{-10}$$

$$H_2AsO_3^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HAsO_3^{=} \qquad K_{a_2} = 7x10^{-13}$$

$$HAsO_3^{=} + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + AsO_3^{3-} \qquad K_{a_3} = 4x10^{-14}$$

$$As(OH)_3 \longrightarrow As^{3+} + 3\,OH^- \qquad K = 5x10^{-15}$$

نستنتج من قيم ثوابت التوازن هذه أن As_2O_3 ذو خواص مذبذبة تتغلب فيها الصفة الحمضية على الصفة القاعدية.

يلعب الأيون AsO_3^{3-} في وسط معتدل أو قاعدي دور العامل المختزل القوي فمثلا :

$$AsO_3^{3-} + I_2 + 2\,OH^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2\,I^- + H_2O$$

ينحل As_4O_6 في حمض الكبريت (VI) مكونا كبريتات الزرنيخ :

$$As_4O_6 + 3 H_2SO_4 \longrightarrow As_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

ويتفاعل As_4O_6 مع هيدروكسيدات المعادن القلوية مشكلا أملاح الزرنيخيت $MAsO_2$ أو M_3AsO_3 :

$$As_4O_6 + 4 NaOH \longrightarrow 4 Na AsO_2 + 2 H_2O$$

$$As_4O_6 + 12 KOH \longrightarrow 4 K_3 AsO_3 + 6 H_2O$$

تذوب أملاح زرنيخيت المعادن القلوية في الماء بصورة تامة، وتكون أملاح زرنيخيت المعادن القلوية الترابية أقل ذوبانا بينما لا تذوب أملاح زرنيخيت المعادن الثقيلة في الماء.

$$K_3AsO_3 + 2 H_2O \longrightarrow 3K^+ + 2 OH^- + H_2AsO_3^=$$

يستعمل As_2O_3 كمبيد للحشرات وكمادة لحفظ الجلود وفي صناعة الأدوية والأصبغة.

خماسي أوكسيد ثنائي الزرنيخ : As_2O_5

لا يمكن تحضير As_2O_5 بأكسدة الزرنيخ مباشرة بالأوكسيجين بل يحضر هذا المركب بنزع الماء بالتسخين من خماسي أوكسيد الزرنيخ المميه $As_2O_5.4H_2O$ (أو في الحمض H_3AsO_4 المميه : $H_3AsO_4.H_2O$).

ينحل As_2O_5 في الماء مشكلا حمض الزرنيخ(V)H_3AsO_4.

يمكن تحضير حمض الزرنيخ(V)الذي يكون على شكل بلورات بيضاء بفعل حمض النيتروجين المركز على ثلاثي أوكسيد ثنائي الزرنيخ في درجة الحرارة 100°م :

$$As_2O_3 + 4 HNO_3 + H_2O \longrightarrow 2 H_3AsO_4 + 4 NO_2$$

أو بالتفاعل المباشر بين الزرنيخ وحمض النيتروجين :

$$3 As + 5 HNO_3 + 2 H_2O \longrightarrow 3 H_3AsO_4 + 5 NO_2$$

لحمض الزرنيخH_3AsO_4(V) ذوبانية عالية في الماء إذ ينحل منه 630 غ في 100 غرام ماء بالدرجة 20°م وتزداد ذوبانيته بارتفاع درجة الحرارة. وهو يتميز بثلاث وظائف حمضية ($K_{a_1} = 5x10^{-3}$ ، $K_{a_2} = 4.10^{-5}$ و $K_{a_3} = 6x10^{-10}$) وهو أضعف بقليل من H_3PO_4.

تعرف لحمض الزرنيخ (V) أملاح الزرنيخات الموافقة للأيونات التالية $H_2AsO_4^-$ و $HAsO_4^=$ و AsO_4^{3-} مثل NaH_2AsO_4 ، $PbHAsO_4$ و Ag_3AsO_4.

تشبه أملاح الزرنيخات أملاح الفوسفات بقابلية انحلالها وبشكلها البلوري. وتستعمل الأملاح $Pb_3(AsO_4)_2$ و $PbHAsO_3$ و $Ca_3(AsO_4)_2$ في الزراعة لمكافحة الحشرات.

2-6-6 ـ المركبات الأخرى الهامة للزرنيخ

يعرف للزرنيخ مركبات هالوجينية من نوع AsX_3 بالاضافة إلى AsF_5، ويبين الجدول (6-8) بعض الخواص الفيزيائية لهذه المركبات :

المركب	AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3	AsF_5
نقطة الانصهار، °م	8,5 -	16 -	31	146	80 -
نقطة الغليان، °م	63	130	221	حوالي 400	53 -
الحالة واللون في الشروط العادية	سائل عديم اللون	سائل عديم اللون	بلورات عديمة اللون	بلورات حمراء	غاز عديم اللون

الجدول (6-8)
بعض خواص المركبات الهالوجينية للزرنيخ

تحضر هاليدات الزرنيخ بالتفاعل المباشر بين عنصر الزرنيخ والهالوجين المقابل أو بطرق أخرى أكثر ملاءمة.

تتحمله المركبات الهالوجينية من نوع AsX_3 مشكلة الحمض H_3AsO_3 :

$$AsX_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 3\,HX$$

ويعرف أيضا للزرنيخ المركبات الكبريتية التالية : As_2S_3 و As_4S_4 و As_2S_5.

يحضر As_2S_3 بالتفاعل المباشر بين الزرنيخ والكبريت أو بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول حمضي حاو على أيونات As^{3+} :

$$2\,As^{3+} + 3\,H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6\,H^+$$

As_2S_3 جسم صلب أصفر اللون عديم الذوبان في الماء وفي الحموض حتى المركز منها بينما ينحل في محاليل أملاح كبريتيد المعادن القلوية أو في المحاليل القاعدية فيشكل أيونات ثيوالزرنيخيت AsS_3^{3-} :

$$As_2S_3 + 3\,S^= \longrightarrow 2\,[AsS_3]^{3-}$$

$$As_2S_3 + 6\,OH^- \longrightarrow AsS_3^{3-} + AsO_3^{3-} + 3\,H_2O$$

يصادف As_4S_4 في الطبيعة على شكل مادة صلبة ذات لون أحمر يشبه الزجاج ويعرف باسم ريالغار (realgar) كما يمكن تحضيره كيميائيا، أما As_2S_5 فيترسب عند إمرار H_2S على محلول بارد من H_3AsO_4 الذي يحوي كمية كبيرة من HCl.

أخيرا هنالك المركب AsH_3 الذي هو غاز عديم اللون، سام جدا، تبلغ نقطة انصهاره – 114°م وغليانه + 55°م. ويسمى هذا المركب عادة الأرسين مقارنة بالفوسفين PH_3.

يحضر AsH_3 إما بتفكك بعض أملاح زرنيخيد المعادن بالماء أو بالحموض الممدة :

$$Na_3As + 3\,H_2O \longrightarrow AsH_3 + 3\,NaOH$$

$$Zn_3As_2 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AsH_3 + 3\,ZnCl_2$$

أو باختزال As_2O_3 بالهيدروجين الوليد :

$$As_2O_3 + 6\,Zn + 6\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,AsH_3 + 6\,ZnSO_4 + 3\,H_2O$$

يتفكك الأرسين بالتسخين بسهولة إلى العناصر المكونة له، وهو يشتعل في الهواء بلهب أزرق :

$$4\,AsH_3 + 6\,O_2 \longrightarrow As_4O_6 + 6\,H_2O$$

يستعمل هذا التفاعل للكشف عن وجود الزرنيخ وذلك بتكوين راسب أسود عند إطفاء اللهب بطبق خزفي وتعرف هاته الطريقة باسم فحص مارش (Marsch test).

6–7 ـ الانتيموان

يعرف الانتيموان عدة أشكال متغايرة من أهمها الانتموان الأسود والأنتيموان الأصفر والانتموان المعدني.

يحضر هذا العنصر بطريقتين :

ـ انصهار مزيج من ثلاثي كبريتيد ثنائي الانتيموان والحديد وفق التفاعل التالي :

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe \longrightarrow 2\,Sb + 3\,FeS$$

ـ تسخين ثلاثي كبريتيد ثنائي الانتيموان Sb_2S_3 مع الكربون بوجود الهواء :

$$2\,Sb_2S_3 + 9\,O_2 \longrightarrow 2\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2$$

$$Sb_2S_3 + 3\,C \longrightarrow 2\,Sb + 3\,CO$$

وللحصول على الانتيموان النقي جدا (99,9 %)، تستعمل طريقة التنقية الالكتروليتية.

1-7-6 ـ أكاسيد الانتيموان وحموضه وأملاحه :

للانتيموان أوكسيدان Sb_4O_6 و Sb_2O_5.

أ ـ أوكسيد الانتيموان (III) : Sb_4O_6

يحضر الأوكسيد باحتراق العنصر بأوكسيجين الهواء أو بغلي المركب $Sb_4O_5Cl_2$ في محلول كربونات الصوديوم :

$$Sb_4O_5Cl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Sb_4O_6 + 2\ NaCl + CO_2$$

يكون Sb_4O_6 على شكل مسحوق أبيض، تبلغ كثافته 5,2 ونقطة انصهاره 656°م وهو عديم الذوبان في الماء. وبتسخينه، يتحول إلى بخار أصفر يعود إلى اللون الأبيض بالتبريد. وهو ذو خواص مذبذبة ينحل في الحموض القوية المركزة مشكلا أملاح الانتيموان (III) كما ينحل في المحاليل القاعدية القوية مشكلا أملاح الانتيموانيت المحتوية على الأيون SbO_2^- :

$$Sb_4O_6 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ Sb_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O$$

$$Sb_4O_6 + 4\ NaOH \longrightarrow 4\ NaSbO_2 + 2\ H_2O$$

يوافق الأيون SbO_2^- الحمض النظري $HSbO_2$.

تتأكسد أملاح الانتيموانيت في وسط حمضي بتأثير المؤكسدات القوية مثل حمض النيتروجين (V) :

$$6\ KSbO_2 + 10\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Sb_2O_5 + 4\ NO + 6\ KNO_3 + 5\ H_2O$$

ومن الممكن تحضير حمض الانتيموان III H_3SbO_3.

ب ـ أوكسيد الانتيموان (V) : Sb_2O_5

يكون Sb_2O_5 على شكل مسحوق أصفر كثافته 3,8. يحضر هذا الأوكسيد بفعل HNO_3 المركز على الأنتيموان أو على أوكسيد الانتيموان III.

يتخلى Sb_2O_5 عن أوكسيجينه بالتسخين وهو ضعيف الذوبان في الماء، لكنه يذوب في حمض HCl المركز حيث يلعب Sb_2O_5 في هذا المحلول الحمضي دور العامل المؤكسد :

$$Sb_2O_5 + 10\ HCl + 4\ KI \longrightarrow 2\ SbCl_3 + 4\ KCl + 2\ I_2 + 5\ H_2O$$

يتفاعل Sb_2O_5 المصهور مع هيدروكسيدات المعادن القلوية مشكلا أملاح الانتيموانات (مثل $K[Sb(OH)_6]$) المحتوية على الأيون $[Sb(OH)_6]^-$ الموافق للحمض $H[Sb(OH)_6]$ الذي لا يعرف إلا في محاليله. إن الملح $K[Sb(OH)_6]$ الأبيض اللون ضعيف الذوبان في الماء البارد وتزداد ذوبانيته بارتفاع درجة الحرارة، أما ملح انتيموانات الصوديوم فهو أقل أملاح الصوديوم انحلالا في الماء.

يعرف للأنتيموان الحمضان : أورتو حمض الانتيموان H_3SbO_4 وبيرو حمض الانتيموان $H_4Sb_2O_7$.

2-7-6 ـ المركبات الأخرى الهامة للانتيموان

أ ـ تعرف للأنتيموان مركبات هالوجينية من نوع SbX_3 بالاضافة إلى SbF_5 و $SbCl_5$. ويبين الجدول (6-9) بعض الخواص الفيزيائية لهذه المركبات.

الهاليد	SbF_3	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbI_3	SbF_5	$SbCl_5$
نقطة الانصهار،°م	291	73,4	96,6	170	7	2,8
نقطة الغليان،°م	318	223	280	401	150	140
الحالة في الشروط العادية واللون	بلورات عديمة اللون	مادة عديمة اللون	بلورات عديمة اللون	بلورات حمراء	سائل زيتي عديم اللون	سائل عديم اللون
الكثافة	ـ	3,06	4,15	4,85	2,99	2,35

الجدول (6-9)
بعض الخواص الفيزيائية لهاليدات الانتيموان

تحضر المركبات SbX_3 بالتفاعل المباشر بين الانتيموان والهالوجين المقابل أو بطرق أخرى غير مباشرة.

يحضر ثلاثي فلوريد الانتيموان بتفاعل Sb_2O_3 مع حمض فلوريد الهيدروجين. بينما يحضر ثلاثي كلوريد الانتيموان بإذابة Sb_2S_3 في محلول مركز وساخن من HCl :

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$$

يتحلل $SbCl_3$ في الماء البارد مشكلا $SbOCl$ و $Sb_4O_5Cl_2$ وذلك وفق المرحلتين التاليتين :

$$SbCl_3 + H_2O \longrightarrow SbOCl + 2\,HCl$$

$$4\,SbOCl + H_2O \longrightarrow Sb_4O_5Cl_2 + 2\,HCl$$

$SbOCl$ مادة صلبة بيضاء وهو يستعمل كمسهل ومقيىء في الطب ويسمى هذا المركب بمسحوق «الغاروث» (Algaroth).

ويتفاعل $SbCl_3$ مع H_2SO_4 المركز ويشكل كبريتات الانتيموان

$$2\ SbCl_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Sb_2\ (SO_4)_3 + 6\ HCl$$

ويمكن تحضير خماسي كلوريد الانتيموان $SbCl_5$ بتفاعل $SbCl_3$ مع الكلور، وهو يستعمل في الكيمياء العضوية كعامل هلجنة.

ب ـ هنالك أيضا مركبات كبريتية هامة للانتيموان مثل Sb_2S_3 و Sb_2S_5. يعتبر الأول من أهم خامات الانتيموان، وهو مركب أسود ينصهر بالدرجة 550°م ويحضر إما بالتفاعل المباشر بين الانتيموان والكبريت حيث ينتج Sb_2S_3 ذو اللون الأسود، أو بإمرار H_2S في محلول حمضي لثلاثي كلوريد الانتيموان :

$$2\ SbCl_3 + 3\ H_2S \longrightarrow Sb_2S_3 + 6\ HCl$$

والراسب الناتج Sb_2S_3 برتقالي اللون.

ويتحول Sb_2S_3 من اللون البرتقالي إلى اللون الأسود بالتسخين، وهو يتفاعل مع المحاليل المحتوية على أيونات $S^=$ مشكلا أملاح ثيو الانتيموانيت (SbS_3^{3-}) :

$$Sb_2S_3 + 3\ S^{2-} \longrightarrow 2\ SbS_3^{3-}$$

يحضر Sb_2S_5، صناعيا، من Na_3SbS_4 الذي يعرف باسم ملح شليب (schlippes salt) بتأثير حمض H_2SO_4 أو HCl :

$$2\ Na_3SbS_4 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Sb_2S_5 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ H_2S$$

يحضر Sb_2S_5 أيضا بإمرار H_2S في محلول مائي لـ $SbCl_5$. يتفاعل Sb_2S_5 مع المحاليل المحتوية على الأيونات $S^=$ ويشكل أملاح ثيو الانتيموانات (SbS_4^{3-})

$$Sb_2S_5 + 3\ S^= \longrightarrow 2\ SbS_4^{3-}$$

ج ـ ثلاثي هيدريد الانتيموان أو «الستيبين» SbH_3.

SbH_3 غاز عديم اللون، سام، له رائحة كريهة وهو متوسط الانحلال في الماء لكنه أكثر انحلالا في الكحول وفي ثنائي كبريتيد الكربون.

يحضر SbH_3 بتفاعل الهيدروجين الوليد مع محلول محْتو على الأيون Sb^{3+} وهو أقل ثباتا من الأرسين AsH_3 ويتفكك عند استعماله مع حدوث انفجار.

للستيبين خواص اختزال مشابهة للأرسين (AsH_3) لكنه يختلف عنه في التفاعل مع نترات الفضة حيث يكون ناتج هذا التفاعل Ag_3Sb بدلا عن الفضة :

$$SbH_3 + 3\ AgNO_3 \longrightarrow Ag_3Sb + 3\ HNO_3$$

6-8 ـ البزموت

البزموت معدن لماع ذو لون أبيض محمر، ناقل للكهرباء والحرارة، ينصهر بالدرجة 271°م ويغلي بالدرجة 1560°م، كثافته 9,80 وهو هش (قساوته 2,5) ويمكن تحويله بسهولة إلى مسحوق، وهو ثابت في الشروط العادية.

ويكون، في الحالة الغازية على شكل جزيئات ثنائية Bi_2.

أ ـ مركبات البزموت

ثلاثي أوكسيد ثنائي البزموت Bi_2O_3

يحضر بحرق البزموت في أوكسيجين الهواء أو بالتفكك الحراري لنترات أو كربونات البزموت. ويكون على شكل مسحوق أصفر اللون في درجة الحرارة العادية، وأحمر بني في درجات الحرارة المرتفعة نسبيا.

يتميز Bi_2O_3 بصفة قاعدية فقط ولذلك فهو لا ينحل في المحاليل القلوية الممدة ويتفاعل مع محاليل الحموض القوية مشكلا الأملاح الموافقة مثل $BiCl_3$ و $Bi(NO_3)_3$... الخ.

ب ـ هيدروكسيد البزموت (III) $Bi6OH)_3$

يحضر بترسيبه على شكل راسب أبيض وذلك بإضافة محلول هيدروكسيد معدن قلوي على محاليل أملاح البزموت III. لا يذوب $Bi(OH)_3$ في المحاليل القلوية بينما ينحل في الحموض مشكلا أملاح البزموت. ويتحول بالتسخين إلى الدرجة 100°م إلى $BiO(OH)$، وإلى Bi_2O_3 بالتسخين إلى درجة حرارة أعلى من 100°م.

ج ـ خماسي أوكسيد ثنائي البزموت Bi_2O_5

يحضر بأكسدة Bi_2O_3 بمؤكسد قوي مثل $KMnO_4$ أو $NaOCl$ في وسط قاعدي أو بتفاعل أملاح البزموتات مع HNO_3. يشكل Bi_2O_5 مع الهيدروكسيدات المعادن القلوية المركزة أملاح بزموت المعادن المقابلة مثل $NaBiO_3$ أو Na_3BiO_4.

تتميز بزموتات الصوديوم بخواص مؤكسدة قوية في الوسط الحمضي فهي تؤكسد مثلا الأيون Mn^{II} إلى Mn^{VII} حسب المعادلة :

$$2\,Mn^{++} + 5\,BiO_3^{-} + 14\,H^{+} \longrightarrow 2\,MnO_4^{-} + 5\,Bi^{3+} + 7\,H_2O$$

د ـ هاليدات البزموت

يعرف للبزموت هاليدات كثيرة مثل BiF_3 ، BiF_5 ، $BiCl_3$ ، $BiBr_3$ ، BiI_3 وغيرها، ينحل أغلبها في الماء مشكلا أملاح البزموتيل المقابلة BiOX.

هـ ـ ثلاثي كبريتيد ثنائي البزموت Bi_2S_3

يحضر ثلاثي كبريتيد ثنائي البزموت على شكل بلورات رمادية وذلك بصهر البزموت مع الكبريت كما يمكن تحضير Bi_2S_3 على شكل راسب بني مسود وذلك بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول محتوي على الأيونات Bi^{3+}

$$2\,Bi^{3+} + 2\,H_2S \xrightarrow{H_2O} Bi_2S_3 + 6\,H_3O^{+}$$

لا يذوب Bi_2S_3، بعكس كبريتيد الزرنيخ وكبريتيد الانتيموان، في المحاليل المحتوية على الأيونات S^{2-}.

و ـ ثلاثي هيدريد البزموت أو البزموتين : BiH_3

يحضر BiH_3 بتأثير حمض HCl على أشابه مكونة من البزموت والمغنيزيوم :

$$Mg_3Bi_2 + 6\,HCl \longrightarrow 3\,MgCl_2 + 2\,BiH_3$$

BiH_3 غاز غير ثابت فهو يتفكك ببطء حتى في درجة الحرارة العادية. وتبدو هذه الخاصية عادية نظرا لتناقص ثبات المركبات الهيدروجينية لمجموعة النيتروجين بازدياد حجم العنصر وفق الترتيب التالي :

$$BiH_3 \longleftarrow SbH_3 \longleftarrow AsH_3 \longleftarrow PH_3 \longleftarrow NH_3$$

مسائـــل وتمـــاريـــن

1) اكتب صيغة لويس لكل من المركبات التالية :

HNO_3 ، H_3PO_4 ، HN_3 ، NH_4OH ، H_3PO_2 ، PCl_3 و PCl_5

2) اذكر بعض أملاح الحموض الأوكسيجينية للفوسفور التي لها استخدامات صناعية.

3) كيف تعلل الفرق بين قيمتي الزاويتين HNH في NH_3 (107°)و FNF في NF_3 (102°)؟

4) ناقش الخواص الحمضية أو القاعدية حسب لويس بالنسبة للمركبات التالية :

NH_2OH ، $NOCl$ ، N_2O_3 ، S_2N_2 ، N_2F_4 ، $SPCl_3$ و PF_3Cl_2.

5) للجزيئات PCl_3 ، $AsCl_3$ و $SbCl_3$، في الحالة الغازية، عزم ثنائي قطب يبلغ 0,78، 1,59 و 3,9 ديباي على التوالي. فسر ذلك.

6) حرر فقرة عن الحموض الأوكسيجينية للفوسفور مع إبراز بنى جزيئاتها وكيفية تحضيرها.

7) قارن بين هيدريدات النيتروجين والفوسفور والزرنيخ والانتيموان.

8) وضح الاختلاف بين خواص الفوسفور الأبيض والفوسفور الأحمر.

9) حرر فترة خاصة بالنشادر : طرق التحضير والخواص الكيميائية والفيزيائية.

10) كيف يستخلص الفوسفور من خاماته ؟
اذكر الشروط التي يتحول فيها الفوسفور من الفوسفور الأبيض إلى الفوسفور الأحمر.

11) كيف يحضر PCl_3 في الحالة النقية.
اكتب تفاعله مع كل من الماء وثنائي فلوريد الزنك.

12) أي من المعطيات التالية تفسر استعمال الهيدرازين كوقود للصواريخ ؟

أ - ينصهر بالدرجة 2°م ويغلي بالدرجة 113,5°م

ب - $N_2H_{4(aq)} + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$ $K = 8\times10^{-7}$ بالدرجة 25°م

ج - $N_{2(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons N_2H_{4(l)}$ $\Delta H°_f = 50,2$ كيلـــو جول/مـــول

د - $N_2H_{4(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$ $\Delta H°_f = 622$ كيلو جول/مول

13) ارسم بنى الجزيئات : P_4O_6 ، P_4O_{10} ، P_4S_3 ، P_4S_5 ، P_4S_7 و P_4S_{10}، ثم اذكر طرق تحضيرها.

14) فيما يلي قيم ثابت التأين الأول لبعض الحموض الأوكسيجينية :

HNO_2	H_3PO_4	$H_4P_2O_7$	H_3AsO_3	H_3AsO_4
10^{-3}	7×10^{-3}	10^{-1}	6×10^{-6}	5×10^{-3}

هل يمكن تفسير الفوارق بين هذه القيم بالاعتماد على بنى الجزيئات ؟

الفصل السابع

مجموعة الأوكسيجين

7-1 ـ مقدمـــة

تشمل هذه المجموعة العناصر التالية : الأوكسيجين (O) والكبريت (S) والسيلينيوم (Se) والتلوريوم (Te) والبولونيوم (Po).

تدعى العناصر الأربعة الأولى بالشلكوجينات «Chalcogens» وذلك لأن معظمها تشكل خامات معدنية.

أن التوزيع الالكتروني في الطبقة الخارجية لهذه العناصر هو من النمط $ns^2\ np^4$. ونورد في الجدول (7-1) عناصر هذه المجموعة، رموزها، أعدادها الذرية، أوزانها الذرية وتركيبها الالكتروني.

العنصــر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	التركيب الالكتروني
الأوكسيجين	O	8	15,9994	$[He]\ 2s^2\ 2\ p^4$
الكبريت	S	16	32,064	$[Ne]\ 3s^2\ 3\ p^4$
السيلينيوم	Se	34	78,96	$[Ar]\ 3\ d^{10}\ 4\ s^2\ 4\ p^4$
التلوريوم	Te	52	127,60	$[Kr]\ 4\ d^{10}\ 5\ s^2\ 5\ p^4$
البولونيوم	Po	84	210	$[Xe]\ 4\ f^{10}\ 6\ s^2\ 6\ p^4$

الجدول (7-1)
عناصر فصيلة الأوكسيجين

فبالاستناد إلى التوزيع الالكتروني لهذه العناصر تكون درجة الاكسدة النموذجية —II بالنسبة لها جميعا، كما يمكن أن تأخذ هذه العناصر، باستثناء الأوكسيجين، درجات الأكسدة الموجبة التالية :II، III و VI.

تجدر الملاحظة إلى أن الأوكسيجين يكون في حالة التأكسد +II عند اتحاده مع الفلور فقط كما يمكن أن تكون درجة أكسدته —I في المركبات الحاوية على الرابطة من نوع -0-0-- (مثل H_2O_2).

يمكن لعناصر مجموعة الأوكسيجين أن تشكل رابطتين أو أربع أو ست روابط باستثناء الأوكسيجين الذي لا يشكل إلا رابطتين فقط وذلك لعدم وجود الأفلاك d في طبقته التكافؤية على عكس بقية عناصر مجموعته.

يحتوي الجدول (7-2) على أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الأوكسيجين.

الخواص \ العناصر	O	S	Se	Te	Po
نقطة الانصهار (°م)	218,9-	119	217,4	450	254
نقطة الغليان (°م)	183 -	444,6	684,8	1390	962
حرارة الانصهار(كيلوجول/غ)	0,22	1,46	6,68	17,85	-
حرارة التبخر (كيلوجول/غ)	3,40	10,53	18,18	45,98	-
الكثافة	1,27	2,07	4,79	6,25	9,32
الحالة في الظروف العادية	سائل	صلب	صلب	صلب	صلب
نصف القطر التساهمي (Å)	0,74	1,02	1,16	1,35	1,64
نصف القطر الأيوني M^{2-}(Å)	1,40	1,84	1,98	2,21	-
نصف القطر الأيوني M^{4+} (Å)	-	0,37	0,50	0,70	-
« « « M^{6+} (Å)	-	0,29	0,42	0,56	-
كمون التأين الأول (eV)	13,6	10,4	9,75	9,01	8,48
كمون التأين الثان (eV)	35,1	23,4	21,20	18,6	-
كمون التأين الثالث (eV)	54,9	34,8	30,80	31	-
كمون التأين الرابع (eV)	77,4	47,3	42,90	38	-
كمون التأين انخامس (eV)	113,9	72,7	68,30	60	-
كمون التأين السادس (eV)	138,1	88	81,70	72	
كمون المسرى E° (فولط) M/M^{2-}	*0,41	0,51 -	0,77 -	0,91 -	-
الكهرسلبية(حسب سلم بولينغ)	3,5	2,5	2,4	2,1	2
طاقة التفكك الحراري للجزيء M_2 (كيلو جول/مول)	486,5	316	259	221	-

الجدول (7-2)

أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الأوكسيجين

* **يوافق هذا كمون المسرى لنصف التفاعل :** $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

نلاحظ من الجدول السابق أن نقطتي الانصهار والغليان وكذلك الكثافة تزداد بازدياد العدد الذري، كما أن نصف القطر التساهمي وانصاف الأقطار الأيونية (M^{2-} ، M^{4+} و M^{6+}) تزداد بازدياد العدد الذري أيضا بينما تتناقص طاقات التأين من الأوكسيجين إلى البولونيوم.

يتميز عنصر الأوكسيجين عن بقية عناصر فصيلته في كونه غازا جزيئه مؤلف من ذرتين في الشروط الطبيعية، بينما تكون العناصر الأخرى أجساما صلبة وجزيئاتها أكثر تعقيدا. يُعزى الاختلاف في الخواص الكيميائية بين الأوكسيجين وبقية عناصر فصيلته للكهرسلبية : فللأوكسيجين كهرسلبية تساوي 3,5 وهي أعلى بكثير من كهرسلبية العناصر الأخرى (تتراوح بين 2 و 2,5) فمثلا :

- يمكن للأوكسيجين أن يشكل روابط هيدروجينية على عكس بقية العناصر الأخرى.

- يتناقص الثبات بفعل الحرارة من المركب H_2O إلى المركب H_2Te.

- تزداد الصفة المعدنية من الأوكسيجين إلى البولونيوم إذ يعتبر عنصرا الأوكسيجين والكبريت لا معدنين بينما يكون للسيلينيوم والتلوريوم خواص وسط بين المعادن واللامعادن أما البولونيوم فهو يتميز بخواص معدنية واضحة وهو عنصر شديد النشاط الاشعاعي.

2-7 ـ وجودها في الطبيعة

- يوجد الأوكسيجين في الطبيعة حرا ومتحدا. فهو يكوِّن خُمُس حجم الهواء تقريبا. (21 % حجما أو 23 % وزنا). وهو يشكل 47,3 % من وزن القشرة الأرضية الممكن الوصول إليها، وذلك على شكل أكاسيد وأملاح.

فكربونات الكالسيوم تحتوي على 48 % من وزنها من الأوكسيجين والسيليكا على أكثر من 50 % . ويكوّن الأوكسيجين حوالي 89 % من وزن الماء.

- يصادف الكبريت في الطبيعة على شكل كبريت طبيعي في المناطق البركانية أو على شكل مركبات طبيعية مثل البيريت (FeS_2) والشالكوبيريت ($Cu FeS_2$) والغالينا (PbS) والبلند (ZnS). يكون الكبريت 0,03 % من القشرة الأرضية و 0,09 % من مياه المحيطات (على شكل كبريتات). ويصادف الكبريت أيضا في الغاز الطبيعي وفي الفحم الحجري والبترول. يرافق السيلينيوم الكبريت بنسبة ضئيلة في خاماته الطبيعية (على الأخص في البيريت) وذلك على شكل PbSe، Cu_2Se، Ag_2Se.

- يوجد التلوريوم في الطبيعة بنسبة أقل من العناصر الأخرى (2×10^{-7} %) ويعتبر الناجياجيت (nagyagite) من أهم خاماته وهو مزيج من مركبات كبريتية ومركبات تلورية للرصاص والذهب والنحاس والفضة والانتيموان.

يرافق البولونيوم، عامة، خامات اليورانيوم ومركبات الراديوم.

7-3 ـ الأوكسيجين

الأوكسيجين الطبيعي مزيج من ثلاثة نظائر ^{16}O (99,76 %) و ^{17}O (0,04 %) و ^{18}O (0,2 %) وهو غاز ثنائي الذرة عديم اللون والرائحة والطعم وضعيف الانحلال في الماء (0,091 حجم في حجم واحد من الماء بالدرجة 0°م، و 0,031 حجم بالدرجة 20°م).

تبلغ نقطة انصهاره - 218,9°م ونقطة غليانه - 183°م.

الأوكسيجين السائل أزرق اللون ذو مغناطيسية طردية (paramagnetic) نظرا لوجود الكترونين عازبين في بنيته ($\dot{O}{:}\times\ddot{O}$)، وهو غير ناقل للكهرباء. والأوكسيجين، في الحالة الصلبة، ذو لون أزرق فاتح.

تبلغ الكتلة النوعية للأوكسيجين في الحالة الغازية 1,105 وفي الحالة السائلة 1,118 اما في الحالة الصلبة فتساوي 1,426.

ونظرا لارتفاع قيمة طاقة تفكك جزيء الأوكسيجين (486,5 كيلو جول/مول)، فإن الأوكسيجين قليل الفعالية في درجات الحرارة الاعتيادية، لكن اتحاده مع غيره من العناصر يؤدي إلى انتشار مقدار من الطاقة يفوق طاقة الرابطة الموجودة في جزيء الأوكسيجين.

7-3-1 ـ تحضير الأوكسيجين

أ ـ صناعيا

يحضر الأوكسيجين صناعيا بطريقتين :

1 ـ طريقة برين **(Brin's process)**

يسخن أوكسيد الباريوم إلى درجة الاحمرار (حوالي 500°م) فيتحد مع أوكسيجين الهواء ليكون ثنائي أوكسيد الباريوم :

$$2\,BaO + O_2 \xrightarrow{500^\circ\text{م}} 2\,BaO_2$$

يسخن بعد ذلك BaO_2 حتى الدرجة 800°م، فيتحرر الأوكسيجين

$$2\,BaO_2 \xrightarrow{800^\circ\text{م}} 2\,BaO + O_2$$

يمكن إجراء التفاعلين السابقين بدرجة حرارة 700°م تحت ضغط يساوي 2 كغ/سم².

2 ـ التقطير التجزيئي للهواء

يمرر الهواء على هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم لتخليصه من ثنائي أوكسيد الكربون والرطوبة ومن المواد العضوية، ثم يضغط تحت 200 جو فيتحول الهواء إلى سائل ثم تجرى عملية التقطير. ويمكن فصل النيتروجين والأوكسيجين عن بعضهما نظرا للفرق بين نقطتي غليانهما (− 196°م بالنسبة للنيتروجين و − 183°م بالنسبة للأوكسيجين). ويحفظ الأوكسيجين في الحالة الغازية تحت ضغط مرتفع (150 جو) في اسطوانات متينة من الفولاذ.

ب ـ مخبريا

يحضر الأوكسيجين مخبريا بعدة طرق نذكر منها :

1 ـ التفكك الحراري لعدة أكاسيد معدنية :

$$2\,HgO \longrightarrow 2\,Hg + O_2$$

$$2\,Ag_2O \longrightarrow 4\,Ag + O_2$$

$$2\,Pb_3O_4 \longrightarrow 6\,PbO + O_2$$

2 ـ تسخين بعض الأملاح :

$$4\,KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\,KClO_4$$

$$KClO_4 \longrightarrow KCl + 2\,O_2$$

$$2\,NaNO_3 \longrightarrow 2\,NaNO_2 + O_2$$

3 ـ تفاعل الماء مع أوكسي مكرر الصوديوم :

$$2\,Na_2O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,NaOH + O_2$$

4 ـ تسخين بعض الأكاسيد أو الأملاح الغنية بالأوكسيجين مع حمض الكبريت (VI) :

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$$

$$4\,KMnO_4 + 4\,H_2SO_4 \longrightarrow 4\,MnSO_4 \quad 2\,K_2SO_4 + 6\,H_2O + 5\,O_2$$

5 ـ التحليل الكهربائي للماء:

6 ـ أكسدة H_2O_2 بواسطة $KMnO_4$ أو NaOCl :

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,O_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

$$NaOCl + H_2O_2 \longrightarrow NaCl + O_2 + H_2O$$

7-3-2 ـ خواص الأوكسيجين واستعمالاته

الأوكسيجين قليل الفعالية بدرجات الحرارة العادية لكنه يُحرِّر عند اتحاده مع غيره من العناصر طاقة تفوق طاقة الرابطة الموجودة في جزيئه مما يجعله فعالا بالدرجات العالية من الحرارة.

إن الخاصة الأساسية للأوكسيجين هي اتحاده المباشر مع معظم العناصر، ولكن شدة التفاعل وسرعته تتعلقان بنوع العنصر وبشروط التفاعل. فمثلا يتحد الأوكسيجين تلقائيا وببطء مع الحديد والألومينيوم، لكنه يتحد مع الفوسفور بمجرد ملامسته إياه مكونا P_2O_5، كما أن بعض العناصر لا تتحد مع الأوكسيجين إلا ببطء حتى بالتسخين مثل النحاس والزئبق.

وتجدر الملاحظة إلى أن بعض العناصر مثل الايريديوم والفضة والذهب والهالوجينات لا تتحد مباشرة مع الأوكسيجين، إلا أنه يمكن تحضير أكاسيدها بطرق غير مباشرة.

يستخدم الأوكسيجين من قبل الغطاسين والطيارين في عملية التنفس، كما أن مزيجه مع الهواء ذو استخدامات طبية.

يستعمل الأوكسيجين صناعيا في عمليات الاحتراق وخاصة منها عمليات اللحام (تصل درجة الشعلة الأوكسي هيدروجينية إلى 2800°م، والشعلة الأوكسي أستيلينية إلى 3500°م).

كما أنه يستخدم لأكسدة الكبريت (الذي يدخل في صناعة H_2SO_4) وكذلك أكسدة الأمونيا للحصول على HNO_3.

7-4 ـ الأوزون O_3

إن الأوزون شكل مغاير للأوكسيجين، وهو غاز أزرق اللون ذو رائحة مخرشة، ينصهر بالدرجة – 193°م ويغلي بالدرجة – 112°م، ذو مغناطيسية عكسية (Diamagnetic) وضعيف الانحلال في الماء (0,94 حجم في حجم ماء بالدرجة 0°م).

يوجد الأوزون في الطبقات العليا من الجو (على بعد 30 كم تقريبا من الأرض) إذ ينشأ هنالك بتأثير الأشعة فوق البنفسجية على الأوكسيجين.

يحضر الأوزون بإمرار شرارة كهربائية في الأوكسيجين :

$$3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,O_3 \qquad \Delta H = 284\ k.J.$$

ولكن مردود هذا التفاعل لا يزيد على 10 %.

للجزيء O_3 بنية غير خطية حيث تبلغ الزاوية OOO 116,49°م وطول الرابطة O—O 1,278 Å.

فبالمقارنة مع طول الرابطة O=O (1,21 Å) وطول الرابطة O—O (1,49 Å)، يتضح أن الرابطة في الأوزون وسط بين الرابطة الأحادية والرابطة المضاعفة. لذلك يمكن كتابة الأوزون بالصيغتين الطنينيتين التاليتين :



ويتحول الأوزون بسهولة بدرجة الحرارة العادية إلى جزيء أوكسيجين وذرة أوكسيجين حرة :

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O \qquad \Delta H = -\ 142{,}9\ kJ.$$

الأوزون أقوى كمؤكسد من الأوكسيجين كما يتضح من قيم كمونات المساري النظامية التالية لكل منهما في المحاليل المعتدلة والحمضية :

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad Eo = 1{,}229\ Volt$$

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^- \qquad Eo = 0{,}401\ Volt$$

$$O_2 + 4\,H^+_{(10^{-7}M)} + 4e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad Eo = 0{,}815\ Volt$$

$$O_3 + 2H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O \qquad Eo = 2{,}07\ Volt$$

$$O_3 + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2 + 2\,OH^- \qquad Eo = 1{,}24\ Volt$$

$$O_3 + 2H^+(10^{-7}M) + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O \qquad Eo = 1{,}65\ Volt$$

ولذلك يؤكسد الأوزون المركبات العضوية كالمطاط والخشب وكذلك الفضة والزئبق ويوديد البوتاسيوم :

$$2\,KI + H_2O + O_3 \longrightarrow I_2 + 2\,KOH + O_2$$

يستعمل هذا التفاعل للكشف عن وجود الأوزون.

يتفكك الأوزون في محلول هيدروكسيد الصوديوم وتتناقص سرعة هذا التفكك بازدياد تركيز المحلول.

للأوزون استعمالات وتطبيقات هامة في عدة مجالات، فهو يزيل الألوان من المواد العضوية ويستعمل كمادة قاصرة للزيوت وغيرها وكبديل للكلور في تعقيم مياه الشرب، وكمادة للتهوية وإزالة الروائح الكريهة من الأماكن المحصورة.

يستعمل الأوزون كذلك في الكيمياء العضوية وذلك لتفاعله مع المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة مشكلا أوزونيدات غير ثابتة تتحلل في الماء مكونة مركبات عضوية تحوي على الرابطة $>C = O$

يلعب الأوزون دورا أساسيا في التوازن البيئي القائم على الكرة الأرضية. فعلى سطح الأرض مباشرة يتشكل الأوزون بكميات ضئيلة جدا بتأثير NO الذي ينتُج بدوره بكميات ضئيلة في محرك الاحتراق الداخلي في السيارات :

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$$

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

$$O_2 + NO_2 \underset{\text{مرافقة للأشعة الشمسية}}{\overset{\text{أشعة فوق بنفسجية}}{\rightleftharpoons}} NO + O_3$$

وقد تبين أن الهواء الحاوي حتى على نسبة ضئيلة من الأوزون (1 مغ أوزون في 10 كغ هواء) يؤدي إلى صداع وعوارض أخرى غير مستحبة. كما أن له فعلا مخربا على النباتات والمواد الأخرى، مثل إطارات السيارات، بسبب فعله المؤكسد القوي.

أما في طبقات الجو العليا فإن وجود الأوزون ضروري جدا لاستمرار الحياة على سطح الأرض، ذلك أن هنالك على بعد 30-35 كم من سطح الأرض توازنا في الشكل :

$$3\,O_2 \overset{\text{أشعة فوق بنفسجية}}{\rightleftharpoons} 2\,O_3$$

وهكذا فإن معظم الأشعة فوق البنفسجية المرافقة للأشعة الشمسية تُمتصُ من قِبَلِ أوكسيجين الجو مشكلة خيمة (أو درعا واقيا) من الأوزون تحيط بالأرض. وفي ذات الوقت تفكك الأشعة فوق البنفسجية الأوزون معيدة إياه إلى O_2 وناشرة كمية كبيرة من الحرارة. وبمعنى آخر فإن الأوزون، بعد أن تَشَكّل في طبقات الجو العليا عبر الدهر، يلعب دور الوسيط في تحويل الأشعة فوق البنفسجية إلى حرارة. فالأشعة فوق البنفسجية، لو وصلت بأكملها إلى سطح الأرض، كافية لهلاك كل ما هو حي لأنها تؤدي إلى كسر الروابط في معظم المواد العضوية، وكذلك فإن الحرارة المتولدة عن تفكك الأوزون تلعب دورا هاما في التوازن المناخي على سطح الأرض.

وقيمة الأوزون يمكن أن تتصدع للعديد من الأسباب : التجارب النووية فوق سطح الأرض، ازدياد تركيز أكاسيد النيتروجين في الجو، الطائرات التي تسير في الجو بسرعة تتجاوز كثيرا سرعة الصوت واستعمال كثير من المواد الكيميائية القابلة للتطاير مثل الفريون : CCl_3F و CCl_2F_2. فهذه المواد الخاملة كيميائيا تصل، بشكل أو بآخر، إلى طبقات الجو العليا حيث تتفكك بفعل الأشعة فوق البنفسجية منتجة ذرات الكلور التي تحفز تفكك الأوزون.

والأمل أن يستطيع الانسان السيطرة، في الوقت المناسب، على كل ما يمكن أن يؤذي خيمة الأوزون التي تحميه.

5-7 ـ المركبات الأوكسيجينية

أ ـ الأكاسيد

تعرف ستة أنواع من الأكاسيد وذلك حسب طبيعتها :

1 ـ **الأكاسيد المعتدلة** مثل N_2O ، CO و MnO_2 وهي تتميز بعدم ميلها لتشكيل أملاح سواء مع الحموض أو القواعد.

2 ـ **الأكاسيد الحمضية** مثل CO_2، N_2O_5، Sb_2O_5 وهي تتفاعل مع القواعد مشكلة أملاحا :

$$CO_2 + 2\,OH^- \longrightarrow CO_3^= + H_2O$$

$$Sb_2O_5 + 2\,OH^- + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,[Sb(OH)_6]^-$$

كما أنها تتفاعل مع الماء فتشكل الحموض المقابلة لها :

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3$$

3 ـ **الأكاسيد القاعدية** مثل CaO، CuO، FeO، MgO. وهي تتفاعل مع الحموض مشكلة أملاحا وماء :

$$FeO + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2O$$

الأكاسيد القاعدية التي تذوب في الماء تتفاعل معه مشكلة الهيدروكسيد المقابل مثل :

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2\,NaOH$$

4 ـ **الأكاسيد المذبذبة** مثل Al_2O_3، ZnO. ولهذا النوع من الأكاسيد سلوك حمضي مع القواعد وسلوك قاعدي مع الحموض مثال ذلك :

$$ZnO + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2O$$

$$ZnO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{--}$$

$$Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

5 ـ **فوق الأكاسيد** (أو الأكاسيد المكررة) مثل BaO_2، Na_2O_2 تحتوي فوق الأكاسيد على الأيون $O_2^=$، وهي مركبات أيونية ذات قدرة عالية على الأكسدة.

تتفاعل فوق الأكاسيد مع الماء أو الحموض الممددة مشكلة الماء الأوكسيجيني : (H_2O_2)

$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

كما تتفاعل فوق أكاسيد المعادن القلوية مع ثنائي أوكسيد الكربون وينطلق الأوكسيجين :

$$2CO_2 + 2M_2O_2 \longrightarrow 2M_2CO_3 + O_2$$

وتشكل مع الماء هيدرات (ماءات) من نوع $M_2O_2 . 8H_2O$ (مثل $Na_2O_2 . 8H_2O$).

6 ـ تعرف أكاسيد أخرى وهي التي تكون على شكل مزيج من أوكسيدين مثل Pb_3O_4 الذي هو مزيج من PbO و PbO_2 و Fe_3O_4 الذي هو مزيج من Fe_2O_3 و FeO.

ب ـ فوق أوكسيد الهيدروجين أو الماء الأوكسيجيني H_2O_2

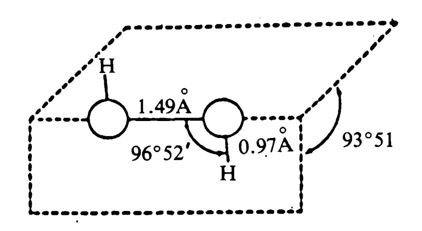
يحضر الماء الأوكسيجيني :

ـ بتأثير حمض الكبريت (VI) على BaO_2 كما ذكرنا سابقا .

يرسب ملح كبريتات الباريوم ويكثف المحلول بالتبخير وتحت ضغط ضعيف للحصول على محلول حاو على 30 % من H_2O_2.

ـ صناعيا بالتحليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريت (VI) (50 %) أو لمحلول الملح NH_4HSO_4 مع استعمال تيار كهربائي عال (A1/دسم²) ومساري من البلاتين، ثم يقطر المحلول تحت ضغط خفيف.

H_2O_2 النقي سائل أزرق فاتح، يتجمد بالدرجة – 0,9°م ويغلي بالدرجة 152,1°م ويمثل الشكل التالي بنية H_2O_2.



يبلغ ثابت العزل الكهربائي 120 لـ H_2O_2 المركز بنسبة 65 %. ويكوِّن H_2O_2 روابط هيدروجينية أقوى من الروابط الهيدروجينية الموجودة في الماء.

يتفكك الماء الأوكسيجيني بسهولة حسب المعادلة التالية :

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 \qquad \triangle H = 589\ kJ/mol$$

وتزداد سرعة التفكك بارتفاع درجة الحرارة وبتأثير الضوء والحوافز.

للماء الأوكسيجيني (في المحاليل المائية الممدة) خواص حمضية ضعيفة حيث يبلغ ثابت تأينه $K = 10^{-12}$:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$$

يتميز H_2O_2 بقدرته على التأكسد والاختزال الذاتي في الوقت نفسه خاصة في وسط قاعدي :

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

ويقوم بدور العامل المؤكسد مع المركبات المختزلة :

$$H_2O_2 + 2\,I^- + 2\,H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4\,H_2O$$

لكنه يقوم بدور المختزِل عند وجوده مع المركبات المؤكسدة القوية :

$$5\,H_2O_2 + 2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+ \longrightarrow 5\,O_2 + 2\,Mn^{++} + 14\,H_2O$$

وتستعمل محاليل الماء الأوكسيجيني في الطب لتعقيم الجروح كما أن H_2O_2 يستخدم صناعيا لقصر المنسوجات وتبييضها وكمؤكسد في وقود الصواريخ.

6-7 ـ الكبريت

أ ـ تحضيره

يستخرج الكبريت من خاماته بعدة طرق :

- تصهر الخامات التي يوجد فيها الكبريت بالحالة الحرة بالبخار أو تحل في ثنائي كبريتيد الكربون ثم ينقى الكبريت بعملية تقطير.

- يرسل تيار من بخار الماء المحمّى (حتى درجات عالية من الحرارة 180°م) على الخامات الموجودة في أعماق بعيدة من سطح الأرض، فينصهر الكبريت ويصعد على شكل سائل إلى سطح الأرض بفعل البخار والهواء المضغوط حيث يتحول إلى مادة صلبة. والكبريت المستخرج بهذه الطريقة (طريقة «فراش» Frasch)* نقي جدا (99,6 %).

يختزل ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2 بالكربون بدرجة حرارة 1100°م :

$$SO_2 + C \longrightarrow CO_2 + S$$

يؤكسد H_2S الناتج عن تقطير الفحم الحجري بالأوكسيجين في الدرجة 400°م وباستعمال الألومين الطبيعي أو البوكسيت كحافز :

$$H_2S + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O + S$$

وتكون نقاوة الكبريت الناتج عن هذا التفاعل 99,8 %.

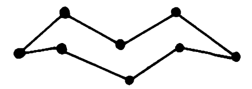
ب - الخواص الفيزيائية للكبريت

للكبريت عدة أشكال متغايرة منها الثابت ومنها ما هو غير ثابت.

يدعى الشكل الأول الكبريت α وهو ثابت حتى الدرجة 95,5° ومعيني البنية (rhombic). تبلغ كثافة $S\alpha$ 2,06 وقساوته 2,5. وهو لا ينحل في الماء لكنه ينحل في المحلات العضوية مثل البنزين وثلاثي كلوريد الايتيلين وثنائي كبريتيد الكربون CS_2 (24 % في CS_2 بالدرجة 0°م و 46 % بالدرجة 22°م). ينتج الشكل الثاني S_β عند تسخين $S\alpha$ إلى درجة حرارة تفوق 95,5°م وهو أحادي الميل (monoclinic) وثابت بين 95,5°م و 119°م. تبلغ كثافته 1,96 ونقطة انصهاره 119°م :

$$S\alpha \underset{}{\overset{95,5}{\rightleftharpoons}} S_\beta$$

يتألف الكبريت المعيني ($S\alpha$) وأحادي الميل (S_β) من جزيئات على شكل حلقات مثمنة الأضلاع (S_8) :



وعند تسخين الكبريت (S_β) فوق نقطة انصهاره تزداد لزوجة الكبريت السائل نظرا لانقسام الحلقات إلى سلاسل طويلة وتبلغ اللزوجة حدا أقصى بالدرجة 200°م، لكنها تتناقص

* الفقرة (1-2-6) من الجزء السادس «الانسان والكيمياء» من هذه السلسلة.

بزيادة التسخين وهذا راجع إلى انقسام السلاسل الطويلة إلى سلاسل أقصر. وإذا سُكِب هذا الكبريت السائل في الماء البارد تحول إلى كتلة مطاطية مرنة.

الكبريت جسم صلب أصفر اللون، غير ناقل للحرارة والكهرباء. يغلي بالدرجة 444,6°م وبخاره سام.

يتألف بخار الكبريت من جزيئات ثمانية الذرات، وتتحول هذه إلى جزيئات سداسية فرباعية وأخيرا ثنائية الذرات عند ارتفاع درجة الحرارة :

S_2	←	S_4	←	S_6	←	S_8	←	S	← 200°م	S	← 95,5°م	S
غاز		غاز		غاز		غاز		سائل		صلب أحادي الميل		صلب معيني

ج - الخواص الكيميائية للكبريت واستعمالاته

يحترق الكبريت في الهواء بلهب أزرق مكونا مزيجا من SO_2 و SO_3 ويحصل انفجار عند مزج الكبريت بمركبات غنية بالأوكسيجين. يتحد الكبريت مباشرة مع الكربون والفوسفور والزرنيخ والهيدروجين ومعظم المعادن خاصة بدرجات حرارة مرتفعة حيث تزداد فعالية الكبريت.

لا يتفاعل الكبريت مع الماء بدرجات الحرارة المنخفضة لكن يتفاعل مع بخار الماء حسب المعادلة التالية :

$$3\ S + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2S + SO_2$$

كما أنه يتفاعل مع محاليل القواعد القلوية فمثلا :

$$4\ S + 6\ KOH \longrightarrow K_2S_2O_3 + 2\ K_2S + 3\ H_2O$$

وللكبريت صفات اختزالية قوية تتضح عند تفاعله مع H_2SO_4، $KClO_3$ و HNO_3.

يستعمل الكبريت بكميات في كثير من المجالات الصناعية، فهو يستهلك بكميات كبيرة في صناعة حمض الكبريت (VI) كما أنه يدخل في كثير من الصناعات الكيميائية مثل صناعة المطاط وأعواد الثقاب ومبيدات الحشرات ومبيدات الفطريات ويستخدم الكبريت أيضا في الطب.

7-7 ـ مركبات الكبريت

7-7-1 ـ كبريتيد الهيدروجين H_2S

هو غاز عديم اللون، كريه الرائحة وسام جدا (يعادل سيانيد الهيدروجين، HCN في سميته وهو أشد سمية من CO بأربع مرات).

ويبين الجدول (7-3) أهم الخواص الفيزيائية لكبريتيد الهيدروجين

الكتلة النوعية	نقطة الانصهار،(°م)	حرارة الانصهار كيلو جول/مول	نقطة الغليان (°م)	حرارة التبخر كيلو جول/مول	حرارة التكون كيلو جول/مول
1,17	85,6 −	2,38	60,75 −	18,64	20,06

الجدول (7-3)
بعض خواص H_2S الفيزيائية

كبريتيد الهيدروجين السائل محل جيد لكثير من المركبات العضوية وهو محل سيء للمركبات اللاعضوية نظرا لصغر ثابت عزله الكهربائي (10 بالدرجة − 60°م). وبنية H_2S، في الحالة الغازية، غير خطية حيث تبلغ الزاوية $\widehat{HSH}$ 92,2°، أما في الحالة الصلبة فيتبلور حسب النظام المكعب مركزي الوجوه.

يحضر كبريتيد الهيدروجين بعدة طرق :

أ ـ بالتفاعل المباشر بين الهيدروجين والكبريت بدرجة حرارة مرتفعة

$$H_2 + S \longrightarrow H_2S$$

ب ـ بتأثير الحموض القوية على كبريتيد الحديد

$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

$$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S$$

ج ـ بتأثير الهيدروجين أو حمض كلوريد الهيدروجين المركز على ثلاثي كبريتيد ثنائي الانتيموان :

$$Sb_2S_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,Sb + 3\,H_2S$$

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$$

يتفاعل H_2S مع الأوكسيجين وفق التفاعلات التالية وذلك حسب كمية الأوكسيجين الداخلة في التفاعل :

$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2S$$

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

كما أنه يتفاعل مع معظم المعادن والأكاسيد مشكلا أملاح الكبريتيد للمعادن المقابلة :

$$2\,Ag + H_2S \longrightarrow Ag_2S + H_2$$

$$PbO + H_2S \longrightarrow PbS + H_2O$$

يتميز H_2S بخواص اختزال قوية فهو يختزل الهالوجينات، H_2O_2 ، H_2SO_4 و HNO_3 :

$$H_2S + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr + S$$

$$H_2S + H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + S$$

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + S + 2\,H_2O$$

$$H_2S + 2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,NO + 3\,S + 4\,H_2O$$

لا ينحل H_2S كثيرا في الماء الساخن (4,65 حجم منه في حجم ماء، بالدرجة 0°م و 2,75 حجم بالدرجة 18°م) لكن ينحل في الماء البارد والمحلول الناتج ذو خواص حمضيّة :

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad K_1 = 10^{-7}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^= \qquad K_2 = 10^{-17}$$

وتعرف لكبريتيد الهيدروجين أملاح تحتوي على الأيون HS^- وأملاح تحوي على الأيون S^{2-}. وتحضر الأملاح $M^{II}S$ أو M_2^IS بعدة طرق حسب طبيعة المعدن ووسط التفاعل. وعموما تحضر معظم أملاح الكبريتيدات بفعل H_2S على محلول الملح المقابل في وسط حمضي، معتدل أو قاعدي :

$$Cu^{++} + S^= \longrightarrow CuS$$

$$Zn^{++} + S^= \longrightarrow ZnS$$

أو بالتفاعل المباشر بين العناصر :

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

أو باختزال كبريتات المعادن بالكربون أو بتفاعل H_2S مع هيدروكسيدات المعادن الحلولة :

$$NaOH + H_2S \longrightarrow NaHS + H_2S$$

$$NaHS + NaOH \longrightarrow Na_2S + H_2O$$

إن كبريتيدات المعادن القلوية والقلوية الترابية عديمة اللون وسهلة الانحلال في الماء، بينما كبريتيدات المعادن الأخرى ملونة وغير منحلة في الماء أو قليلة الانحلال فيه.

تتحول معظم كبريتيدات المعادن بتسخينها في الهواء أو في الأوكسيجين إلى أكاسيد، أو إلى كبريتات المعادن المقابلة أو إلى المعدن نفسه بالنسبة للزئبق إذ أن أوكسيد الزئبق غير ثابت في شروط التفاعل هذه :

$$CuS + 2O_2 \longrightarrow CuSO_4$$

$$2\,PbS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,PbO + 2\,SO_2$$

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

2-7-7 ـ الأملاح متعددة الكبريت

تعرف للمعادن القلوية أملاح متعددة الكبريت من نوع $M_2^IS_x$ تحوي الأيون S_x^{2-} (تتراوح قيمة x بين 2 و 5) وتحضر هذه الأملاح إما بصهر الكبريت مع كربونات أو هيدروكسيدات المعادن القلوية أوبتأكسد الأيون HS^- ببطء بأوكسيجين الهواء :

$$2\,HS^- + 1/2\,O_2 \longrightarrow S_2^= + H_2O$$

تشبه بنية $S_2^=$ في تركيبه بنية الأيون $O_2^=$ أما الأيون S_x^{2-} فبنيته تكون على شكل سلسلة

$$^-S \diagdown S \diagup S \diagdown S \diagup S^-$$

تعتبر الأملاح متعددة الكبريت للمعادن القلوية مثل Na_2S_2 ، Na_2S_4 ، K_2S_3 من أهم الأملاح المتعددة الكبريت المعروفة.

تتحلل الأملاح المحتوية على الأيون S^{2-} في الماء أكثر من الأملاح الحاوية على S_x^{2-}. وتتفكك الأملاح متعددة الكبريت بفعل الحموض :

$$Na_2S_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + H_2S + S$$

3-7-7 ـ أكاسيد الكبريت

تعرف للكبريت الأكاسيد التالية : أوكسيد الكبريت SO، أحادي أوكسيد ثنائي الكبريت S_2O وهو غير ثابت، ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2، ثلاثي أوكسيد الكبريت SO_3، ورباعي أوكسيد الكبريت SO_4.

يعتبر SO_2 و SO_3 أهم هذه الأكاسيد.

أ ـ ثنائي أوكسيد الكبريت : SO_2

يحضر ثنائي أوكسيد الكبريت صناعيا بعدة طرق أهمها حرق الكبريت في الهواء :

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \quad \triangle H = -296 \text{ k.J./mol}$$

وأكسدة مركبات كبريتيد المعادن أو المركبات متعددة الكبريت :

$$2\,CuS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CuO + 2\,SO_2$$

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

كما يحضر SO_2 مخبريا باختزال H_2SO_4 المركز والمسخن بواسطة بعض المعادن مثل النحاس أو الزئبق :

$$Cu + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

أو بتأثير الحموض القوية على أملاح الكبريتيت (IV) مثل Na_2SO_3 حيث يتحرر الحمض H_2SO_3 الذي يتفكك تلقائيا إلى SO_2 و H_2O :

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$$

ثنائي أوكسيد الكبريت غاز عديم اللون، ذو رائحة واحزة ويميع بسهولة (بالدرجة − 10°م والضغط الجوي أو بدرجة الحرارة العادية وبضغط يساوي 3 جو). يتجمد SO_2 بالدرجة − 72,5°م متحولا إلى جسم أبيض.

بنية SO_2 غير خطية ($S\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$) حيث يبلغ طول الرابطة —S—O— 1,432 Å والزاوية $\widehat{SOS}$ 119,04°.

يتفاعل SO_2 مع الماء مشكلا حمض الكبريت (IV) H_2SO_3 :

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

ولذلك يعتبر SO_2 بلا ماء ذلك الحمض.

يتمتع الأوكسيد SO_2 بخواص اختزالية في المحاليل المائية :

$$5\,SO_2 + 2\,MnO_4 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,Mn^{++} + 5\,SO_4^{=} + 4\,H_3O^+$$

$$3\,SO_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O \longrightarrow 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$$

$$SO_2 + Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HCl + H_2SO_4$$

وبخواص العامل المؤكسد تجاه المركبات المختزلة :

$$SO_2 + 2\,C \longrightarrow 2\,CO + S$$

$$SO_2 + 2\,H_2 \longrightarrow S + 2\,H_2O$$

ب ـ ثلاثي أوكسيد الكبريت SO_3

يحضر SO_3 بعدة طرق نذكر منها :

1 ـ أكسدة ثنائي أوكسيد الكبريت بالأوكسيجين بوجود حفّاز :

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3 \qquad \triangle H = -97\ k.J./mol$$

يتناقص مردود هذا التفاعل بارتفاع درجة الحرارة (حسب مبدا لوشاتولييه)، لذا يستعمل حفاز مناسب كالبلاتين أو Fe_2O_3 أو V_2O_5 لزيادة سرعة التفاعل.

2 ـ تفكك بعض أملاح الكبريتات مثل :

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,SO_3$$

3 ـ تأثير خماسي أوكسيد ثنائي الفوسفور على الحمض H_2SO_4 :

$$H_2SO_4 + P_2O_5 \longrightarrow SO_3 + 2\,HPO_3$$

تبلغ نقطة انصهار SO_3 16,85°م ونقطة غليانه 44,8°م، ويكون SO_3 في الحالة الصلبة مباشرة بعد التكثيف على شكل بلورات عديمة اللون وشفافة تعرف باسم α-SO_3 ولها بنية حلقية ثلاثية الجزيء $(SO_3)_3$، وبعد مدة طويلة على شكل إبر حريرية بيضاء (β-SO_3) ذات بنية خطية مؤلفة من سلاسل $(SO_3)_n$

$(SO_3)_n$ $(SO_3)_3$

يكون SO_3، في الحالة الغازية، على شكل مثلث متساوي الأضلاع حيث يحتل الكبريت مركزه ويبلغ طول الرابطة —S—O— 1,43 Å وطول ضلع المثلث 2,48 Å

$$O{=}S(O)(O) \longleftrightarrow O \leftarrow S(=O)(\rightarrow O) \longleftrightarrow O \leftarrow S(\rightarrow O)(=O)$$

يتفاعل SO_3 مع الماء مشكلا حمض الكبريت (VI) فهو بلا ماء هذا الحمض

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \qquad \triangle H = -88,95\ kJ/mol$$

كما يتفاعل SO_3 مباشرة مع بعض أكاسيد المعادن ويعطي الكبريتات المقابلة :

$$BaO + SO_3 \longrightarrow BaSO_4$$

يتفكك SO_3 بالتسخين (1000°م) فينطلق الأوكسيجين وثنائي أوكسيد الكبريت :

$$SO_3 \longrightarrow SO_2 + 1/2\ O_2$$

4-7-7 ـ الحموض الأوكسيجينية للكبريت وأملاحها

تعرف للكبريت عدة حموض أوكسيجينية كما هو مبين بالجدول (7-4) وهي مصنفة حسب أربعة أنواع :

اسم الحمض	الصيغة	البنية
1) الحموض المحتوية على ذرة واحدة من الكبريت :		
حمض السلفوكسيل (أو حمض كبريتيت (II) ثنائي الهيدروجين)	H_2SO_2	$HO-\overline{\underline{S}}-OH$
حمض الكبريت (IV) (أو حمض كبريتيت (IV) ثنائي الهيدروجين)	H_2SO_3	$HO-\overline{S}(\rightarrow O)-OH$
حمض الكبريت (VI) (حمض كبريتات الهيدروجين)	H_2SO_4	$HO-S(\rightarrow O)_2-OH$

الجدول (7-4)

الحموض الأوكسيجينية للكبريت

تابع الجدول (7 – 4) الحموض الأوكسيجينية للكبريت

اسم الحمض	الصيغة	البنية
2) الحموض المحتوية على ذرتين من الكبريت :		
ثيوحمض الكبريت (IV) (حمض ثيو كبريتيت (IV) ثنائي الهيدروجين)	$H_2S_2O_2$	HO—S(=S)—OH
ثيوحمض الكبريت (VI) (حمض ثيوكبريتات الهيدروجين)	$H_2S_2O_3$	HO—S(S)(O)—OH
ثنائي حمض الثيوني (حمض كبريتيت (II) ثنائي الهيدروجين)	$H_2S_2O_4$	HO—S(O)—S(O)—OH
ثنائي أو بيروحمض الكبريت (IV) (حمض كبريتيت (IV) مكرر ثنائي الهيدروجين)	$H_2S_2O_5$	HO—S(O)(O)—S(O)—OH
حمض ثنائي الثيون (حمض ثنائي كبريتيت)	$H_2S_2O_6$	HO—S(O)(O)—S(O)(O)—OH
ثنائي أو بيروحمض الكبريت (VI) (حمض كبريتات مكرر الهيدروجين)	$H_2S_2O_7$	HO—S(O)(O)—O—S(O)(O)—OH
3) الحموض المحتوية على ثلاث ذرات أو أكثر من الكبريت		
حموض كثيرات الثيون	$H_2S_2S_nO_6$	HO—S(O)(O)—S_n—S(O)(O)—OH
4) الحموض المحتوية على الرابطة —O—O—		
فوق أوكسي حمض الكبريت VI	H_2SO_5	HO—O—S(O)(O)—OH
فوق أوكسي ثنائي حمض الكبريت VI	$H_2S_2O_8$	HO—S(O)(O)—O—O—S(O)(O)—OH

أ ـ حمض الكبريت IV : H_2SO_3

لا يمكن فصل الحمض الحر، وهو لا يوجد إلا في محلول مائي. ويكون عندئذ، على شكل ثنائي أوكسيد الكبريت المميه أي $SO_2.xH_2O$. ويمكن التعبير عن تميه SO_2 في الماء وعن تشكيل H_2SO_3 بالتوازنين التاليين :

$$(1) \quad SO_2 + xH_2O \rightleftharpoons SO_2.xH_2O$$

$$(2) \quad SO_2.xH_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + (x-1)\, H_2O \quad K \lll 1$$

ونظرا لصغر قيمة الثابت K، يميل التوازن (2) السابق نحو اليسار ولا يوجد حينئذ H_2SO_3 في المحاليل إلا بكميات صغيرة جدا.

يتأين H_2SO_3 أو بالأحرى $SO_2.xH_2O$ حسب التوازنات التالية :

$$SO_2.xH_2O \rightleftharpoons HSO^-_{2(aq)} + H_3O^+ + (x-2)H_2O$$

أو :

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+$$

و

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^= + H_3O^+$$

حيث تبلغ قيمتا ثابتي التوازن K_1 و K_2 $1,3\times10^{-2}$ و 1×10^{-7} على التوالي ولذلك يعتبر الحمض H_2SO_3 ضعيفا.

توافق الأيون HSO_3^- أملاح حمضية من نوع M^IHSO_3 كما توافق الأملاح المعتدلة من نوع M_2SO_3 الأيون $SO_3^=$.

تحضر الأملاح الحمضية $MHSO_3$ بتشبيع محاليل الهيدروكسيدات أو الكربونات بثنائي أوكسيد الكبريت مثل :

$$NaOH + SO_2 \rightleftharpoons NaHSO_3$$

$$CaCO_3 + 2\, SO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca\,(HSO_3)_2 + CO_2$$

أما الأملاح المعتدلة M_2SO_3 فتحضر بتعديل الأملاح الحمضية $MHSO_3$ بكميات مناسبة من هيدروكسيد المعدن (M) :

$$NaHSO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Ca\,(HSO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\, CaSO_3 + 2\, H_2O$$

يتميز الأيونان HSO_3^- و $SO_3^=$ بخواص اختزالية جيدة :

$$5\, HSO_3^- + 2\, MnO_4^- + H_3O^+ \longrightarrow 5\, SO_4^= + 2\, Mn^{++} + 4\, H_2O$$

تتفاعل الأملاح $MHSO_3$ و M_2SO_3 مع حمض الكبريت (VI) حسب التفاعلات التالية :

$$2\ MHSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow M_2SO_4 + 2\ H_2O + 2\ SO_2$$

$$M_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow M_2SO_4 + H_2O + SO_2$$

تتفكك الأملاح المعتدلة بالتسخين مشكلة أكاسيد أو كبريتات المعادن المقابلة :

$$Al_2(SO_3)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ SO_2$$

$$MgSO_3 \longrightarrow MgO + SO_2$$

$$4\ K_2SO_3 \longrightarrow 3\ K_2SO_4 + K_2S$$

تتحول الأملاح الحمضية ($MHSO_3$) بالتسخين إلى الأملاح $M_2S_2O_5$:

$$2MHSO_3 \longrightarrow M_2S_2O_5 + H_2O$$

ب ـ حمض الكبريت VI (أو حمض الكبريت) : H_2SO_4

يحضر هذا الحمض صناعيا، بطريقتين :

1 ـ طريقة التماس التي تعتمد على أكسدة SO_2 النقي إلى SO_3 باستعمال حفّاز (البلاتين أو خماسي أوكسيد ثنائي الفاناديوم V_2O_5).

لا يمكن استحصال H_2SO_4 بالتفاعل المباشر بين SO_3 والماء وذلك عائد إلى تشكل ضباب من حمض الكبريت صعب الانحلال في الماء. لذا يُحَلُّ SO_3 في حمض الكبريت النقي حيث يتشكل الأوليوم (oleum) أو حمض الكبريت المدخن ($H_2S_2O_7$) الذي يعطي بتمديده بالماء H_2SO_4 المركز بنسبة 98 %

$$SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2\ H_2SO_4$$

2 ـ طريقة غرف الرصاص أو الطريقة النيتروزية. تعتمد هذه الطريقة على أكسدة NO بأوكسيجين الهواء إلى NO_2 الذي يتفاعل مع SO_2 يوجد الماء :

$$NO + 1/2\ O_2 \longrightarrow NO_2$$

$$SO_2 + H_2O + NO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + NO$$

وتجدر الاشارة إلى أن ميكانكية هذا التفاعل أكثر تعقيدا مما ذكرنا ويتراوح تركيز حمض الكبريت حسب هذه الطريقة بين 65 و 70 %.

حمض الكبريت، في الدرجة العادية من الحرارة، سائل زيتي عديم اللون وتبلغ كثافته 1,84 عندما يكون بتركيز 98,3 % . يغلي H_2SO_4 في الدرجة 338°م ويتفكك بنسبة صغيرة في تلك الدرجة إلى SO_3 وماء، كما أنه يتجمد بالدرجة 10,36°م. ينحل H_2SO_4 في الماء جيدا ويرافق هذا الانحلال انتشار كمية كبيرة من الحرارة.

يتميز حمض الكبريت (VI) بثلاث خواص كيميائية أساسية : فهو حمض قوي، وعامل مؤكسد، كما أنه شره للماء. فهو يتأين حسب التفاعلين التاليين :

$$1 \ll K_1 \qquad H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$^{2-}10x1,3 = K_2 \qquad HSO_4^- + H_3O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^=$$

ولحمض الكبريت المركز خواص مؤكسدة قوية نسبيا، فهو يؤكسد معظم المعادن واللامعادن بالتسخين وكذلك الكثير من المركبات :

$$Hg + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

$$C + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + 2\,H_2O$$

$$HX + H_2SO_4 \longrightarrow X_2 + SO_2 + 2\,H_2O \quad (X = Cl,Br,I)$$

وهو يتفاعل، عندما يكون ممددا، مع معظم المعادن باستثناء البزموت والزئبق والرصاص والنحاس والمعادن النبيلة محررا الهيدروجين :

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow Zn\,SO_4 + H_2$$

وتجدر الاشارة إلى أن الألومينيوم والكروم والنيكل لا تتفاعل مع H_2SO_4 الممدد وهذا راجع إلى تكوّن غشاء واق مكون من أوكسيد المعدن.

يتصف حمض الكبريت الكثيف بميله الشديد لامتصاص الماء، لذا يستخدم كعامل مجفف وخاصة في تجفيف الغازات.

لحمض الكبريت استعمالات كثيرة في الصناعة الكيميائية، فهو يستعمل في تحضير الأسمدة والمتفجرات وفي صناعة الألياف الاصطناعية والحديد والفولاذ والبطاريات والأصبغة والورق وعدة مجالات أخرى*.

---

* الفقرة (1-2-6) من الكتاب السادس «الانسان والكيمياء» من هذه الكتب المرجعية.

يشكل حمض الكبريت، نظرا لوظيفتيه الحمضيتين، نوعين من الأملاح : أملاحا حمضية من نوع $MHSO_4$ والتي لا تعرف إلا بالنسبة للمعادن القلوية وأملاحا معتدلة من نوع M_2SO_4.

تنحل في الماء معظم أملاح الكبريتات المعتدلة باستثناء أملاح كبريتات السترونسيوم والباريوم والرصاص وإلى درجة ما كبريتات الكالسيوم. وتتبلور الأملاح المنحلة في الماء على شكل هيدرات مثل $Fe\ SO_4 \, . \, 7\ H_2O$ ، $CaSO_4 \, . \, 5\ H_2O$ كما أنها تميل إلى تكوين أملاح ثنائية من نوع $M^IM^{II}\ (SO_4)_2 \, . \, 12\ H_2O$ مثل $NaFe\ (SO_4)_2 \, . \, 12\ H_2O$ و $NH_4\ Al\ (SO_4)_2 \, . \, 12\ H_2O$.

ج ـ ثيو حمض الكبريت (VI) : $H_2S_2O_3$

لثيو حمض الكبريت خواص حمضية قوية نسبيا لكنه غير ثابت ويتفكك بسرعة إلى SO_2 والكبريت :

$$S_2O_3^{=} + 2\ H^+ \rightleftharpoons H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2O + SO_2 + S$$

إلا أن أملاحه ثابتة، وأهم طريقة لاستحضارها حل الكبريت في محاليل الأيون $SO_3^{=}$:

$$SO_3^{=} + S \longrightarrow S_2O_3^{=}$$

إن معظم ثيوكبريتات المعادن سهلة الانحلال في الماء باستثناء ثيوكبريتات الرصاص والفضة والتاليوم التي هي قليلة الانحلال في الماء.

يعتبر ثيوكبريتات الصوديوم أهم هذه الأملاح، فهو يستعمل في كثير من المجالات وخاصة في التصوير وكعامل تبييض.

يتميز الأيون $S_2O_3^{=}$ بخواص اختزالية جيدة فهو يتأكسد بتأثير المؤكسدات القوية كالكلور متحولا إلى الأيون $SO_4^{=}$:

$$S_2O_3^{=} + 4\ Cl_2 + 5\ H_2O \longrightarrow 2\ SO_4^{=} + 8\ Cl^- + 10\ H^+$$

بينما يتحول $S_2O_3^{=}$ بفعل المؤكسدات الضعيفة كاليود إلى الأيون $S_4O_6^{=}$.

$$2\ S_2O_3^{=} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{=} + 2\ I^-$$

ويستعمل التفاعل السابق كثيرا في التحليل الكمي.

للأيون $S_2O_3^{=}$ قابلية تشكيل معقدات مثل $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ و $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

$$AgX + 2\ Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag\ (S_2O_3)_2] + NaX$$

تجدر الملاحظة إلى أنه يمكن اعتبار $S_2O_3^{=}$ كناتج عن استبدال ذرة أوكسيجين بذرة كبريت في أيون الكبريتات $SO_4^{=}$، ولذلك يسمى هذا الأيون بثيو الكبريتات.

5-7-7 ـ المشتقات الهالوجينية لحموض الكبريت الأوكسيجينية

تنتج هذه المركبات باستبدال جذر واحد أو جذرين OH— في الحمض الأوكسيجيني الأصلي للكبريت بجذر ـX. وتعتبر المركبات الهالوجينية المشتقة من الحمضين H_2SO_3 و H_2SO_4 أهم تلك المركبات.

الهاليدات المشتقة من H_2SO_3 :

SOF_2 : ثنائي فلوريد الثيونيل

$SOCl_2$ ثنائي كلوريد الثيونيل

$SOBr_2$: ثنائي بروميد الثيونيل

أما الحموض الهالوسلفونية المشتقة من H_2SO_4 فتشمل :

HSO_3F : حمض فلورو كبريتات الهيدروجين

HSO_3Cl : حمض كلورو كبريتات الهيدروجين

SO_2F_2 : ثنائي فلورو السلفوريل أو ثنائي فلورو ثاني الكبريتيل

SO_2Cl_2 : ثنائي كلورو السلفوريل أو ثنائي كلوروثاني الكبريتيل

وكمثال عن هذه المركبات سنتحدث عن ثنائي كلوريد السلفوريل SO_2Cl_2. فهذا المركب سائل عديم اللون ذو رائحة خانقة، يغلي بالدرجة 69°م ويتحول إلى اللون الأصفر نتيجة تفككه إلى ثنائي أوكسيد الكبريت والكلور كما أنه يتحلل في الماء حسب المعادلة :

$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HCl$$

يحضر SO_2Cl_2 صناعيا بالتفاعل المباشر بين SO_2 و Cl_2 وبوجود الفحم المنشط كحفّاز :

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

يستعمل SO_2Cl_2 كمحل لكثير من المركبات العضوية واللاعضوية.

يستخدم SO_2Cl_2 وكذلك $SOCl_2$ في تفاعلات استبدال عنصر أو مجموعة ما في مركب عضوي بالكلور.

6-7-7 ـ مركبات الكبريت مع الهالوجينات

يشكل الكبريت مع الفلور المركبات التالية : SF_2، SF_4، SF_6، S_2F_2 و S_2F_{10}، كما أنه يتحد مع الكلور مشكلا المركبات SCl_2، SCl_4 و S_2Cl_2، أما مع البروم فيعرف مركب واحد صيغته S_2Br_2 وهو غير ثابت أما اليود فيبدو أنه لا يتحد مع الكبريت.

ونورد في الجدول (7-5) المركبات الهالوجينية للكبريت مع بعض خواصها الفيزيائية.

المركب	الحالة واللون في الشروط العادية	نقطة الانصهار، (°م)	نقطة الغليان، (°م)
SF_2	غاز عديم اللون	—	35 -
SF_4	غاز عديم اللون	121 -	40 -
SF_6	غاز عديم اللون	51 -	64 -
S_2F_2	غاز عديم اللون	161 -	10,6 -
S_2F_{10}	سائل عديم اللون	53 -	29 +
SCl_2	سائل أصفر اللون	78 -	59
SCl_4	سائل أحمر اللون	31 - (تفكك)	—
S_2Cl_2	سائل برتقالي اللون	80 -	139
S_2Br_2	—	46 -	90 (تفكك)

الجدول (7-5)
مركبات الكبريت مع الهالوجينات

وكمثال عن هذه المركبات فإن SF_6 غاز عديم اللون والرائحة، وهو يحضر بالتفاعل المباشر بين الفلور والكبريت. يتميز SF_6 بخمول كيميائي شديد، فهو لا يتفاعل مع الماء ولا ينحل فيه إلا قليلا على عكس مركبات الكبريت مع الكلور والبروم، كما أنه لا يحترق في الهواء ولا يتفاعل مع الأوكسيجين أو الهيدروجين بالتسخين لكنه يتفكك بالتسخين وبوجود غاز كبريتيد الهيدروجين.

$$SF_6 + 3\,H_2S \rightleftharpoons 6\,HF + 4\,S$$

يعزى خمول الجزيء SF_6 لارتفاع طاقة تنشيطه وكذلك لأن ذرة الكبريت المرتبطة بستة ذرات فلور استعملت كل إلكتروناتها الخارجية وأصبحت مشبعة وغير قابلة لمنح أو

لأخذ إلكترونات أخرى. كما يعلّل الفرق في خمول SF_6 بالمقارنة مع مركبات الكبريت مع الكلور والبروم بارتفاع طاقة الرابطة S—X من S—Br إلى S—F.

الرابطــة	S—Br	S—Cl	S—F
طاقة الرابطة، كيلو جول/مول	212	255	326

8-7 ـ السيلينيوم

تم اكتشاف عنصر السيلينيوم عام 1817 من قبل الكيميائي برزيليوس (Berzelius) وذلك خلال تحليله للغبار الحاصل في الخلايا الرصاصية المستعملة في صنع حمض الكبريت.

للسيلينيوم عدّة أشكال متغايرة، ويكون على شكل مسحوق لا بلّوري أحمر اللّون عندما يُختزل من المحاليل المائية لأملاحه باستعمال عوامل اختزال مثل ثنائي أوكسيد الكبريت. كما يحصل هذا الشكل عند تبريد بخار السيلينيوم بسرعة.

ينتج السيلينيوم الزجاجي (Vitreous) بالتبريد السريع لمصهور السيلينيوم ويكون لونه حينئذ أسود، لكنه يميل إلى الاحمرار إذا كان على شكل مسحوق. يصبح السيلينيوم الزجاجي ليّنا بالتسخين وابتداء من الدرجة 50°م، وعند مواصلة عملية التسخين يتحول السيلينيوم إلى الحالة البلورية بدرجة حرارة 120°م.

السيلينيوم البلوري رمادي اللون، ينصهر بالدرجة 217,4°م، ومن أهم مميزاته ضعف ناقليته للكهَرباء في الظلام وازديادها بصورة ملحوظة جدا عند تعرضه للضوء المرئي. ولهذا السبب يستخدم السيلينيوم في صنع الخلايا المستعملة في قياس الأشعة الضوئية كما أنه يستعمل في صنع مقومات التيار الكهربائي المتناوب فتحوله إلى تيّار مستمرّ. تعرف للسيلينيوم تطبيقات هامة في صناعة الزجاج : فهو يعدّل اللون الأخضر الناتج عن وجود الحديد وإذا أضيف بكميات مناسبة فهو يلوّن الزجاج باللون الأحمر الداكن. يستعمل السيلينيوم كذلك في صناعة المطاط وفي تلوين البلاستيك. السيلينيوم ومركباته مواد سامة للغاية حتى ولو كانت بتركيز صغير جدا.

يستخلص السيلينيوم من الرواسب الحاصلة عند تحضير حمض الكبريت ومن الرواسب التي تتكون أثناء تنقية النحاس بالتحليل الكهربائي. يتأكسد السيلينيوم الخام بمزيج من حمض الكبريت ونترات الصوديوم ثم يختزل السيلينيوم بإضافة HCl المركز إلى المحلول وبتمرير غاز ثنائي أوكسيد الكبريت عبره.

7-9 ـ التلوريوم

اكتشف عنصر التلوريوم عام 1782. يوجد هذا العنصر في الحالة البلورية وله لون فضي لامع وهو سهل الكسر ويتحول إلى مسحوق، كما يعرف للتلوريوم شكل لابلوري يحصل عند ترسيب المعدن من محلول حمض التلوريوم (VI) (H_6TeO_6) أو محلول حمض التلوريوم (IV) (H_2TeO_3).

التلوريوم شبه ناقل للكهرباء وتزداد ناقليته بازدياد شدّة الضوء. التلوريوم ومركباته مواد سامة جدا وتعرف للتلوريوم بعض الاستعمالات في صناعة المطاط وفي مجال الالكترونيات.

يستخلص التلوريوم بصورة رئيسية من الرواسب الحاصلة عند تنقية النحاس بالتحليل الكهربائي بالطريقة التي تستعمل لاستخلاص السيلينيوم نفسها.

7-10 ـ البولونيوم

تم اكتشاف عنصر البولونيوم عام 1898 من قبل بيار وماري كوري (Pierre and Marie Curie) وسمّي بولونيوم نسبة إلى الوطن الأم لماري كوري.

يعرف للبولونيوم سبعة وعشرون نظيرا تتراوح أوزانها الذرية بين 192 و 227 وهذه النظائر جميعها مشعة. والنظير $^{210}_{84}Po$ أكثر نظائر البولونيوم استقرارا (عمر النصف 140 يوما).

يستخلص البولونيوم بصورة رئيسية من خامات الراديوم وهو يستعمل خاصة كمصدر لأشعة α.

يشبه البولونيوم في خواصه الكيميائية العناصر المجاورة له وخاصة التلوريوم والبزموت. تتحلل مركبات البولونيوم بسرعة بتأثير الماء وينتج عن هذا التحلل محاليل غروية يعتقد أنها تحتوي على «هيدروكسيد البولونيوم».

7-11 ـ الخواص الكيميائية للسيلينيوم والتلوريوم

يتحد السيلينيوم والتلوريوم مع معظم العناصر، لكنهما لا يتحدان مع بعضهما ولا مع الكبريت. مركبات السيلينيوم والتلوريوم مع الأوكسيجين والفلور والكلور والمعادن ذات الكهرجابية العالية ثابتة. وتعرف للسيلينيوم والتلوريوم درجة أكسدة سالبة ($M^{=}$) في مركباتهما مع الهيدروجين أو مع المعادن، درجات أكسدة موجبة في مركباتهما مع العناصر الكهرسلبية.

7-11-1 ـ الأكاسيد والحموض الأوكسيجينية للسيلينيوم والتلوريوم

يشكل كل من السيلينيوم والتلوريوم مع الأوكسيجين أكاسيد من نوع MO_2 و MO_3 توافقها الحموض H_2MO_3 و H_2MO_4.

7-11-1-1 - ثنائي أوكسيد السيلينيوم SeO_2 وحمض السيلينيوم IV

يكون الأوكسيد SeO_2 على شكل إبر بيضاء اللون، وهو يتسامى بسهولة. يحضر هذا الأوكسيد بحرق السيلينيوم بالأوكسيجين ويمكن تسريع هذا التفاعل بإمرار الأوكسيجين عبر حمض HNO_3 المركز نظرا لقدرة أكاسيد النيتروجين على تنشيط عملية الاحتراق. ينحل الأوكسيد SeO_2 بسهولة في الماء مشكلا حمض السيلينيوم (VI) H_2SeO_3 الذي يكون على شكل بلورات عديمة اللون.

ويحضر هذا الحمض بأكسدة السيلينيوم بحمض النيتروجين

$$3\,Se + 4\,HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons 3\,H_2SeO_3 + 4\,NO$$

وللحمض H_2SeO_3 وظيفتان حمضيتان ($K_1 = 2\times10^{-3}$ و $K_2 = 5\times10^{-9}$) وهو ذو خواص مؤكسدة، إذ أنه يؤكسد عدة مركبات مثل SO_2، HI، H_2S :

$$2\,H_2SO_3 + H_2SeO_3 \rightleftharpoons 2\,H_2SO_4 + Se + H_2O$$

$$H_2SeO_3 + 4\,HI \rightleftharpoons Se + 2\,I_2 + 3\,H_2O$$

$$H_2SeO_3 + H_2S \rightleftharpoons Se + 2\,S + 3\,H_2O$$

يوافق الحمض H_2SeO_3 نوعان من الأملاح : أملاح معتدلة $M_2^ISeO_3$ (مثل Ag_2SeO_3) وأخرى حمضية $M^I\,HSeO_3$.

7-11-1-2 ـ ثنائي أوكسيد التلوريوم (TeO_2) وحمض التلوريوم (IV)

الأوكسيد TeO_2 في الشروط العادية جسم صلب عديم اللون له بنية بلورية مماثلة لبنية الروتيل. يحضر الأوكسيد بالحرق المباشر للتلوريوم بأوكسيجين الهواء، أو بأكسدة التلوريوم بحمض النيتروجين (V) بدرجة حرارة منخفضة.

الأوكسيد TeO_2 ضعيف الانحلال في الماء لكنه ينحل جيدا في المحاليل القاعدية القوية أو في المحاليل الحمضية القوية المركزة متفاعلا معها، لذلك يمكن اعتباره أوكسيدا مذبذبا.

ينتج من انحلال TeO_2 في الماء تكوين حمض التلوريوم H_2TeO_3 (IV) وهو ذو خواص حمضية أضعف من حمض الكبريت (IV) ($K_1 = 2\times10^{-3}$ و $K_2 = 10^{-8}$) ولا يعرف هذا الحمض إلا في محاليله، وهو ذو خواص مؤكسدة ضعيفة نسبيا.

7-11-1-3 ـ ثلاثي أوكسيد السيلينيوم SeO_3 وحمض السيلينيوم H_2SeO_4 (VI)

الأوكسيد SeO_3 جسم صلب أبيض اللون، ينصهر بدرجة الحرارة 118°م ويتفكك بالدرجة 180°م مطلقا الأوكسيجين، ويعرف له شكلان بلوريان.

يحضر ثلاثي أوكسيد السيلينيوم بتفاعل ثنائي أوكسيد السيلينيوم مع الأوكسيجين كما يمكن الحصول عليه بتسخين سيلينات البوتاسيوم K_2SeO_4 في جو من ثلاثي أوكسيد الكبريت :

$$K_2SeO_4 + nSO_3 \rightleftharpoons K_2[S_nO_{3n+1}] + SeO_3$$

ينحل ثلاثي أوكسيد السيلينيوم جيدا في الماء حيث يشكل حمض السيلينيوم VI وتنطلق حرارة. ويمكن الحصول على هذا الحمض بأكسدة حمض السيلينيوم IV بعوامل مؤكسدة قوية مثل الكلور أو أيون الكلورات ClO_3^- :

$$SeO_3^{=} + Cl_2 + 3\,H_2O \rightleftharpoons SeO_4^{=} + 2\,H_3O^+ + 2\,Cl^-$$

$$5\,H_2SeO_3 + 2\,HClO_3 \rightleftharpoons 5\,H_2SeO_4 + Cl_2 + H_2O$$

ينتج حمض السيلينيوم الخالي من الماء بتبخير محاليله تحت ضغط منخفض وبدرجة حرارة تقارب 200°م ويكون الحمض الحاصل على شكل جسم صلب عديم اللون ينصهر بالدرجة 57°م.

يتفكك حمض السيلينيوم بسرعة بالتسخين :

$$2\,H_2SeO_4 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,SeO_2 + O_2$$

يشبه حمض السيلينيوم (VI)، كيميائيا، حمض الكبريت (VI)، فهو يتفكك في الماء مشكلا الأيونات $HSeO_4^-$ و SeO_4^- ويساوي ثابت التأين الثاني :

$$HSeO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SeO_4^{=} + H_3O^+$$

القيمة $K_2 = 10^{-2}$. وينزع هذا الحمض الماء من المركبات العضوية، وهو مؤكسد أقوى من حمض الكبريت.ولمزيج حمض السيلينيوم وحمض كلوريد الهيدروجين خاصة مؤكسدة قوية كالخاصة المؤكسدة للماء الملكي.

وأخيرا فإن أملاحه القلوية تشبه الكبريتات المقابلة لكنها أقل ثباتا منها إذ أنها تتفكك بالتسخين مشكلة أملاح السيلينيت ومطلقة الأوكسيجين.

7-11-1-4 - ثلاثي أوكسيد التلوريوم TeO_3 وحمض التلوريوم(VI)H_6TeO_6

ثلاثي أوكسيد التلوريوم جسم صلب له شكلان بلوريان الأول أصفر اللون والثاني رمادي.

يحضر ثلاثي أوكسيد التلوريوم بتسخين حمض التلوريوم VI (H_2TeO_4) بدرجة حرارة 300°م :

$$H_6TeO_6 \xrightleftharpoons{\Delta} TeO_3 + 3\ H_2O$$

ينتج عن متابعة التسخين إلى ما فوق الدرجة 300°م تفكك الأوكسيد TeO_3 إلى TeO_2 وأوكسيجين.

ثلاثي أوكسيد التلوريوم ضعيف الانحلال جدا في الماء وفي المحاليل القلوية أو الحمضية الممددة، لكنه ينحل جيدا في المحاليل القاعدية المركزة مشكلا أملاح التلورات.

يحضر حمض التلوريوم H_6TeO_6 بأكسدة عنصر التلوريوم أو ثنائي أوكسيد التلوريوم TeO_2 بعوامل مؤكسدة قوية مثل H_2O_2 ، CrO_3، وهو حمض ضعيف ومؤكسد متوسط القوة.

يشكل H_6TeO_6 أملاحا تحتوي في معظمها على المجموعة ثمانية الوجوه TeO_6 مثل Ag_6TeO_6 و $Ag_2H_4TeO_6$.

7-11-2 ـ المركبات الهيدروجينية للتلوريوم والسيلينيوم H_2Te و H_2Se :

ينتج هيدريد السيلينيوم وهيدريد التلوريوم من تفاعل كل من العنصرين Se و Te مع الحموض الممددة . H_2Se و H_2Te جسمان غازيان لا لون لهما، رائحتهما كريهة، ينحلان في الماء كانحلال H_2S فيه.

ونورد في الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية للمركبات H_2O، H_2S، H_2Se و H_2Te مع ملاحظة أن خواص المركبين H_2O و H_2S أضيفت في هذا الجدول لتسهيل المقارنة بين سلوك المركبات الهيدروجينية لعناصر فصيلة الأوكسيجين.

المركب	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
نقطة الانصهار (°م)	0	- 86	- 66	- 19
نقطة الغليان (°م)	100	- 60	- 40	- 2
حرارة الانصهار (كيلو جول/مول)	5,97	2,38	–	–
حرارة التبخر (كيلو جول/مول)	40,58	18,64	19,85	–
حرارة التكون (كيلو جول/مول)	286,33	20,9	- 79,42	- 142,12
ثابت التأين في الماء K_a	10^{-14}	9×10^{-8}	10^{-4}	2×10^{-3}

الجدول (7-6)

الخواص الفيزيائية لهيدريدات مجموعة الأوكسيجين

يتضح من هذا الجدول أن الوظيفة الحمضية للمحاليل المائية للمركبين H_2Se و H_2Te أقوى مما هي عليه بالنسبة لحمض الأستيك.

المركبان H_2Se و H_2Te غير ثابتين بالمقارنة مع H_2O و H_2S، فهما يتفككان بسهولة كما أنهما يتأكسدان تدريجيا بالأوكسيجين حتى في الشروط العادية. و H_2Se و H_2Te عاملا اختزال أقوى من H_2S.

هنالك أيضا هاليدات معروفة للسيلينيوم والتلوريوم، وهي أكثر ثباتا من هاليدات الكبريت.

مسائـل وتمـاريـــن

1) كيف يحضر الأوكسيجين النقي جدا ؟
ما هي تفاعلات الأوكسيجين مع كل من الهيدروجين والفوسفور والصوديوم ؟

2) فسر المغناطيسية الطردية لجزيء الأوكسيجين.

3) كيف تفسر وجود الأوزون في الجو المحيط بالأرض ؟

4) كيف يحضر الأوزون وما هي خواصه الكيميائية واستعمالاته ؟

5) الأوكسيجين أكثر كهرسلبية من النيتروجين مع أن كمون تأينه الأول أقل من كمون التأين الأول للنتيروجين. فسر ذلك.

6) تستوجب إضافة إلكترونين إلى ذرة أوكسيجين امتصاص كمية كبيرة من الحرارة (160 كيلو جول/مول) ومع ذلك يشكل الأوكسيجين عددا كبيرا من الأكاسيد الأيونية. ناقش ذلك ؟

7) في أي قسم من الجدول الدوري توجد العناصر المشكلة للأكاسيد التي يرافق تكونها امتصاص للحرارة ؟

8) ما هي تأثيرات الماء بصفة عامة على الأكاسيد ؟

9) ما هي الصفات التي يتشابه فيها H_2O_2 مع الماء وما هو أهم وجه للاختلاف بينهما ؟

10) اكتب بعض التفاعلات الكيميائية التي تفسر سلوك H_2O_2 كعامل اختزال أو كعامل أكسدة ؟

11) ما هو الفرق بين «أوكسيد محايد» و «أوكسيد مذبذب». اعط أمثلة عن ذلك.

12) كيف يمكن إبراز الصفة الحمضية أو القاعدية لأوكسيد ما ؟

13) الكبريت صلب والأوكسيجين غاز في الشروط العادية. كيف تعكس هذه الظاهرة الفرق في سلوك عناصر الدورتين القصيرتين الأولى والثانية ؟

14) يشكل الكبريت العديد من المركبات التي يزيد فيها تكافؤه عن اثنين على عكس الأوكسيجين. بين السبب ؟

15) علل الظواهر التالية :
أ – SO_4^{2-} رباعي الوجوه
ب – SO_2 غير خطي ($\widehat{SOS} = 120°$)
ج – لـ $TeCl_4$ عزم ثنائي القطب.
د – يتزايد العدد التساندي من الكبريت إلى البولونيوم.

16) فيما يلي حرارة تكوين كل من المركبات التالية :

CaO	CaSe	CdO	CdSe	
635 -	313 -	256 -	100 -	كيلو جول/مول

كيف تفسر كبر الفرق بين هذه الحرارات ؟

17) للحمض H_2SO_4 سلوك مؤكسد أقوى من H_2SO_3. فسر ذلك.

18) ما هي الخاصية الكيميائية التي تجعل SO_2 مهما في الصناعة.

19) ما هي الصعوبات الرئيسية التي تصادف لدى تحويل الكبريت إلى حمض الكبريت (VI) بطريقة النحاس ؟

20) قارن بين الخواص الكيميائية للمركبين SO_2 و SO_3.

21) بين سلوك كبريتيدات المعادن إزاء الماء، حمض كلوريد الهيدروجين وهيدروكسيد الصوديوم، واكتب التفاعلات الكيميائية الموافقة لها.

22) انكر استعمالات H_2S في الكيمياء التحليلية.

23) يلاحظ أن درجة الحرارة لقطعة من البولونيوم أعلى بـ 35°م من درجة الجو المحيط بها. فسر ذلك.

الفصل الثامن

الهالوجينات

8-1 ـ مقدمة

تشمل هذه المجموعة كلا من الفلور والكلور والبروم واليود والاستاتين، ويطلق على هذه المجموعة اسم الهالوجينات. ترجع هذه التسمية إلى شوايجر SCHWEIGGER (سنة 1811) الذي أطلق هذا الاسم على عنصر الكلور لما له من قدرة على تشكيل الأملاح (halos)، ثم عُممت التسمية على كل عناصر المجموعة.

للهالوجينات بنية إلكترونية خارجية من نوع ns^2np^5.

ونورد في الجدول (8-1) عناصر مجموعة الهالوجينات، رموزها، اعدادها الذرية، أوزانها الذرية وبنيتها الالكترونية.

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	البنية الالكترونية
الفلور	F	9	19,000	[He] $2s^2\ 2p^5$
الكلور	Cl	17	35,453	[Ne] $3s^2\ 3p^5$
البروم	Br	35	79,904	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$
اليود	I	53	126,904	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$
الأستاتين	At	85	*210	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^5$

الجدول (8-1)
الهالوجينات

يعرف لكل من الكلور والبروم نظيران في الطبيعة (الجدول 8-2)، ويعرف لكل من الفلور واليود نظير واحد. أما الاستاتين فلا يوجد في الطبيعة لكنه ينتج من الاشعاع الطبيعي

* 210 هو الوزن الذري للنظير الأكثر ثباتا.

لعنصري اليورانيوم والثوريوم. ونظرا لكونه مشعا وله عمر نصف قصير، فلا يمكن تحضيره إلا بكميات ضئيلة جدا وهذا مما حال دون دراسة خواصه.

النظير	الوفرة في الطبيعة (%)	الوزن الذري
^{35}Cl	75,53	34,96885
^{37}Cl	24,47	36,978
^{79}Br	50,54	78,9183
^{81}Br	49,46	80,9163

الجدول (8-2)

النظائر الطبيعية للكلور والبروم

نلاحظ من التوزيع الالكتروني الخارجي للهالوجينات أن إشباع الطبقة الخارجية يتطلب ضم الكترون واحد لها ويصبح التركيب الالكتروني للأيون X^- (الناتج عن إضافة الالكترون إلى العنصر X) مماثلا للتركيب الالكتروني للغاز النادر الذى يأتي بعده مباشرة في الجدول الدوري. ولهذا يكون عدد الأكسدة I- مميّزا لكل الهالوجينات. وتأخذ الهالوجينات أيضا، باستثناء الفلور، اعداد أكسدة موجبة تتراوح بين I+ و VII+. وتنتج حالات الأكسدة الموجبة في الهالوجينات عن إمكانية تهجين الأفلاك ns و np مع الأفلاك nd، ويفسر عدم وجود حالات أكسدة موجبة للفلور بأنه أكثر العناصر كهرسلبية وبعدم وجود أفلاك d في ذرته.

يبين الجدول (8-3) حالات الأكسدة للهالوجينات وبعض المركبات الموافقة لتلك الحالات.

عدد التأكسد / العنصر	I —	I +	III +	IV +	V +	VII +
F	NaF	—	—	—	—	—
Cl	NaCl	HClO	$HClO_2$	ClO_2	$KClO_3$	$KClO_4$
Br	KBr	NaBrO	BrF_3	BrO_2	$HBrO_3$	$HBrO_4$
I	KI	HIO	—	—	HIO_3	H_5IO_6

الجدول (8-3)

حالات الأكسدة للهالوجينات

8-2 ـ الخواص الفيزيائية والكيميائية العامة للهالوجينات :

يتضمن الجدول (8-4) أهم الثوابت والخواص الفيزيائية والكيميائية للهالوجينات.

العنصـــر	F	Cl	Br	I
الكثافة	1,108*	1,57*	3,14	4,924
نقطة الانصهار (°م)	- 219,5	- 103	- 7,2	113,7
نقطة الغليان (°م)	- 187,9	- 34,7	58,7	184,5
حرارة الانصهار (كيلو جول/مول)	1,42	6,76	14,72	18,72
حرارة التبخر (كيلو جول/مول)	6,68	18,39	31,93	62,28
درجة الحرارة الحرجة (°م)	- 129	144	310	512
الضغط الحرج (جو)	55	77	102	116
حرارة تفكك الجزيء $X_2 \longrightarrow 2X$ (كيلو جول/مول)	153	242	193	150
كمون التأين (ev) $X_{(g)} \longrightarrow X^{+}_{(g)} + e^{-}$	17,42	12,96	11,81	10,45
الألفة الالكترونية (ev) $X_{(g)} + e^{-} \longrightarrow X^{-}_{(g)}$	3,6	3,75	3,54	3,24
الكهرسلبية (حسب سلم بولينغ)	4	3	2,8	2,5
كمون المسرى (فولط) $X_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2X^{-}$	2,86	1,36	1,08	0,55
نصف القطر التساهمي (Å)	0,71	0,99	1,14	1,33
نصف القطر الأيوني X^{-} (Å)	1,36	1,81	1,95	2,18

الجدول (8-4)
بعض الخواص الفيزيائية للهالوجينات

* توافق هذه القيم كثافة الفلور والكلور في الحالة السائلة.

يظهر من الجدول السابق تزايد منتظم لنقاط الانصهار والغليان وحرارات الانصهار والتبخر بازدياد العدد الذري. ويعزى هذا السلوك إلى أن جزيئات الهالوجينات X_2 غير قطبية لكنها قابلـة للاستقطاب. وقد تزداد هذه القابلية مع ازدياد حجم الجزيء X_2 مما ينتج عنه ظهور قوى فاندر فالس التي تزداد بسرعة مع ازدياد حجم الجزيء وعدد الالكترونات المستقطبة.

يتضح كذلك من الجدول (8-4) أن طاقة تفكك جزيء الفلور (F_2) أصغر من طاقة تفكك جزيء الكلور (Cl_2) وهذا معاكس للقاعدة العامة التي تنص على أن الذرات صغيرة الحجم تُكوّن روابط تساهمية قوية وان الذرات كبيرة الحجم تُكوِّن روابط تساهمية ضعيفة. يفسر هذا الشذوذ بالنسبة للفلور بأن أزواج الالكترونات غير الرابطة على الذرات الصغيرة المتجاورة تسبب تنافرا قويا مما يُضعف الرابطة بينها.

ونلاحظ أيضا أن قوة الرابطة X—X تتناقص بانتظام من الكلور إلى اليود وهذا طبيعي إذا أخذنا ازدياد حجوم الذرات في الترتيب نفسه بعين الاعتبار. كما تجدر الاشارة إلى الشذوذ الظاهر في الألفة الالكترونية للفلور فهي أصغر من الألفة الالكترونية للكلور، يعتقد أن هذا راجع إلى أن الكثافة الالكترونية في ذرة الفلور مرتفعة نظرا لصغر حجم تلك الذرة وقد يؤدي ضم إلكترون إضافي لهذه الذرة إلى عدم استقرار نسبي.

تتغير الكهرسلبية ببطء من الكلور إلى اليود إذا قورنت بالفرق الكبير بين كهرسلبية الفلور والكلور، ويعزى هذا الفرق إلى مساهمة كمون التأين والألفة الالكترونية في حساب الكهرسلبية : يختلف كمون تأين الفلور اختلافا كبيرا عن كمون تأين الكلور، اما الألفة الالكترونية فهي قليلة التغير عبر عناصر المجموعة.

يتضح من خلال قيم كمون المسرى للهالوجينات أن قدرة هذه العناصر على الأكسدة تتناقص وفق الترتيب التالي $I < Br < Cl < F$ وبهذا يشذ الفلور مرة أخرى عن باقي عناصر مجموعته وهو يعتبر من أقوى المؤكسدات الكيميائية على الاطلاق. كما أن للهالوجينات فاعلية كيميائية عالية ويعتبر الفلور أنشطها على الاطلاق.

يتضح من خلال دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للهالوجينات بشكل عام أن الفلور يختلف عن باقي عناصر المجموعة ونلاحظ هذه الظاهرة في حالة أول عنصر من كل مجموعة من مجموعات الجدول الدوري.

8-3 ـ وجود الهالوجينات في الطبيعة

لا توجد الهالوجينات حرة في الطبيعة نظرا لفاعليتها الكيميائية الشديدة، لكنها توجد على شكل أملاح وتعتبر أملاح الكلور أكثر وفرة في الطبيعة من مركبات الهالوجينات الأخرى.

يوجد الفلور في الطبيعة على شكل أملاح أهمها : ثنائي فلوريد الكالسيوم CaF_2 أو فلورين (fluorine) والكرييوليت (Cryolite) Na_3AlF_6 والفلوروآباتيت (fluoroapatite) $Ca_5 (PO_4)_3 (FCl)$.

يصادف الكلور، بشكل رئيسي، على شكل كلوريد الصوديوم الذي يوجد بكميات كبيرة في مياه البحار والمحيطات وكذلك في مناجم ملحية ناتجة عن تبخر مياه البحيرات القديمة كما يصادف الكلور في بعض الخلائط الملحية مثل الكرناليت (Carnalite) KCl و $MgCl_2$ والسلفينيت (Silvynite) والأتكميت (Atacamite) $CuCl_2 . 3 Cu(OH)_2$. وترافق أملاح البروميد غالبا أملاح الكلوريد لكن بكميات أصغر.

يوجد اليود في مياه البحار والمحيطات على شكل أيون(I^-) وكذلك على شكل مركبات عضوية في النباتات البحرية، ولكن يعتبر المركبان KIO_3 و $NaIO_3$ المصدرين الرئيسيين لاستحضاره.

8-4 ـ تحضير الهالوجينات

تحضر الهالوجينات بأكسدة الأيونات X^- وفق نصف التفاعل التالي :

$$2 X^- \rightleftharpoons X_2 + 2 e^-$$

وتتم هذه الأكسدة اما باستخدام المؤكسدات الكيميائية القوية أو بالتحليل الكهربائي.

1 ـ تحضير الفلور

نظرا لكون كمون مسرى الفلور أكبر من قيم كمونات مساري المركبات المؤكسدة الأخرى ($E^\circ_{F_2/F^-} = 2{,}86$ فولط) لا يمكن أكسدة الأيون F^- كيميائيا لتحرير الفلور.

ومن المفيد أن نلاحظ أن فلوريد الهيدروجين اللامائي غير ناقل للكهرباء إلا أن الأملاح من نوع $KF.xHF$ تكون ناقلة للكهرباء في الحالة المصهورة. وقد استطاع العالم مواسان (Moissan) عام 1886 تحضير الفلور بالتحليل الكهربائي لهذه الأملاح. يتم التحليل الكهربائي بدرجة حرارة تختلف حسب نسب HF و KF الموجودة في الملح : يحلل المصهور $KF—HF$ مثلا بدرجة حرارة تتراوح بين 150 و 270°م بينما يحلل المصهور $KF—3HF$ بدرجة حرارة تتراوح بين 60 و 100°م.

يتم تحضير الفلور، نظرا لفاعليته الشديدة، في أوعية مصنوعة عامة من الفولاذ المطلي من الداخل بغشاء واق مصنوع من أشابة من النحاس والنيكل (تدعى أشابة مونيل

Monel metal)، يتحرر الهيدروجين على الكاثود المصنوع من الفولاذ بينما يتحرر الفلور على الأنود المصنوع من الغرافيت حسب :

نصف التفاعل على الكاثود $H^+ + e^- \longrightarrow 1/2H_2$

نصف التفاعل على الآنود $F^- \longrightarrow 1/2F_2 + e^-$

ويجب عزل الهيدروجين والفلور كل على حدة لتفادي إمكانية تفاعلهما مع بعضهما.

2 ـ تحضير الكلور

يحضر الكلور، مخبريا، بعدة طرق تعتمد في مجموعها على أكسدة HCl بفعل مركبات مؤكسدة قوية.

أ ـ أكسدة HCl بثنائي أوكسيد المنغنيز (طريقة شيل Scheelle) : تعتمد هذه الطريقة على تسخين حمض كلوريد الهيدروجين مع ثنائي أوكسيد المنغنيز بدرجة حرارة معتدلة (من 50 إلى 60°م) حسب التفاعل التالي :

$$4\ HCl + MnO_2 \rightleftharpoons MnCl_2 + 2\ H_2O + Cl_2$$

يفترض حدوث هذا التفاعل على مراحل تظهر أثناءها مركبات غير ثابتة مثل $MnCl_4$ و $MnCl_3$ التي تتفكك بدورها لتحرر الكلور :

$$4\ HCl + MnO_2 \rightleftharpoons MnCl_4 + 2\ H_2O$$

$$8\ HCl + 2\ MnO_2 \rightleftharpoons 2\ MnCl_3 + 4\ H_2O + Cl_2$$

$$MnCl_4 \rightleftharpoons MnCl_2 + Cl_2$$

$$2\ MnCl_3 \rightleftharpoons 2\ MnCl_2 + Cl_2$$

ب ـ أكسدة حمض كلوريد الهيدروجين بإضافته على شكل قطرات على بلورات فوق منغنات البوتاسيوم حسب التفاعل التالي :

$$2\ KMnO_4 + 16\ HCl \rightleftharpoons 5\ Cl_2 + 2\ MnCl_2 + 2\ KCl + 8\ H_2O$$

وتجدر الاشارة إلى أن هذا التفاعل لا يتطلب التسخين. ويمكن استعمال $K_2Cr_2O_7$ عوضا عن $KMnO_4$ في التفاعل السابق إلا أن في هذه الحالة يجب تسخين المواد المتفاعلة بدرجة حرارة معتدلة.

يمكن تحضير الكلور بفعل حمض كلوريد الهيدروجين المركز على $Ca(OCl)_2$ حسب التفاعل :

$$Ca(OCl)_2 + 4\ HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

أو بفعل حمض كلوريد الهيدروجين على CaCl(ClO) :

$$CaCl(ClO) + 2\,HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

ويحضر الكلور في الصناعة، أساسا، بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم المشبع، حيث يتم نصف التفاعل الآتي على الأنود :

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2\,e^-$$

ويتم نصف التفاعل التالي على الكاثود :

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

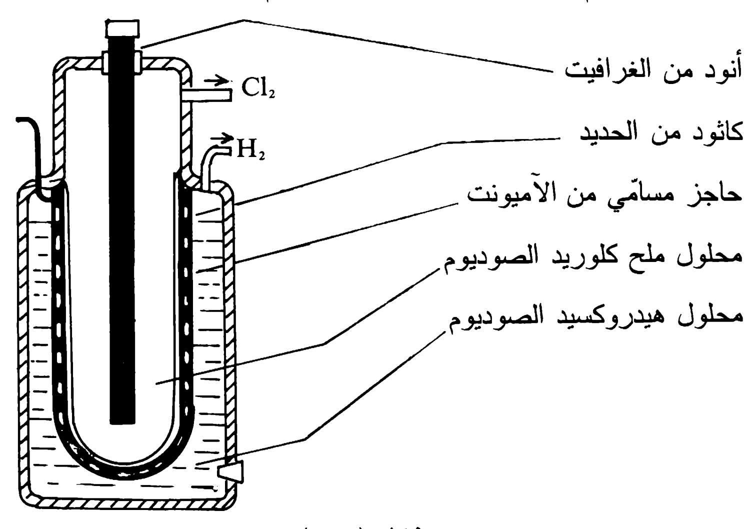
إلا أن الصوديوم الناتج على الكاثود يتفاعل مع الماء للحال مشكلا هيدروكسيد الصوديوم وينطلق الهيدروجين :

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + 1/2H_2\uparrow$$

يتم هذا التحليل في خلية مؤلفة من قسمين يفصل بينهما حاجز مسامّي لعزل غاز الكلور المتحرر على الآنود عن محلول هيدروكسيد الصوديوم المتشكل عند الكاثود.

ويستعمل الغرافيت كآنود والحديد ككاثود.

يمثل الشكل (8-1) نموذجا لخلية تستعمل لهذا الغرض وتجدر الاشارة إلى أن هذه الطريقة نفسها تستخدم لتحضير هيدروكسيد الصوديوم.



شكل (8-1)
خلية لانتاج الكلور

ويمكن أيضا تحضير الكلور، صناعيا، بأكسدة غاز كلوريد الهيدروجين بأوكسيجين الهواء (طريقة ديكون Deacon) :

$$4\ HCl + O_2 \xrightleftharpoons[CuCl_2]{450°م} 2\ H_2O + 2\ Cl_2$$

يتم هذا التفاعل بدرجة حرارة حوالي 450°م وباستعمال ثنائي كلوريد النحاس $CuCl_2$. وقد أمكن زيادة المردود الاقتصادي لهذا التفاعل باستعمال أكاسيد النيتروجين كحوافز وبإزاحة التوازن إلى اليمين بإزالة الماء بواسطة حمض الكبريت (VI).

3 ـ تحضير البروم

يحضر البروم بعدة طرق تعتمد جميعها على تفاعلات أكسدة ـ اختزال.

أ ـ تفاعل أيون البروميد Br^- مع أيون البروميت (V) BrO_3^- في وسط حمضي :

$$5\ Br^- + BrO_3^- + 6\ H_3O^+ \rightleftharpoons 3\ Br_2 + 9\ H_2O$$

ب ـ تأثير فوق منغنات البوتاسيوم على حمض بروميذ الهيدروجين في وسط حمضي :

$$2\ KMnO_4 + 16\ HBr \rightleftharpoons 5\ Br_2 + 2\ MnBr_2 + 2\ KBr + 8\ H_2O$$

ج ـ أكسدة أملاح البروميد (Br^-) بغاز الكلور في وسط حمضي :

$$2\ Br^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ Cl^- + Br_2$$

تستعمل هذه الطريقة في الصناعة وتكون فيها مياه البحار المادة الأولية : يضاف إلى هذه المياه حمض كبريتيد الهيدروجين (H_2S) إلى أن يصبح pH المحلول 3,5، ثم تعالج بتيار من غاز الكلور ويحرر البروم الناتج من هذه العملية بإمرار تيار من الهواء في المحلول.

4 ـ تحضير اليود

يحضر اليود، صناعيا، باختزال أيون اليوديت (V) IO_3^- بملح هيدرو كبريتيت (IV) الصوديوم ($NaHSO_3$)وكبريتيت (IV) الصوديوم (Na_2SO_3) :

$$2\ NaIO_3 + 2\ NaHSO_3 + 3\ Na_2SO_3 \longrightarrow I_2 + 5\ Na_2SO_4 + H_2O$$

وينقى اليود الناتج بعملية تسامي.

يحضر اليود من مركباته الطبيعية الموجودة في مياه البحار أو الناتجة عن معالجة النباتات البحرية، بالأكسدة بعوامل ملائمة وفي وسط حمضي حسب التفاعلات التالية :

$$2\,I^- + 2\,NO_2^- + 4\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,NO + I_2 + 6\,H_2O$$

$$6\,I^- + Cr_2O_7^{=} + 14\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_2 + 21\,H_2O$$

$$5\,I^- + IO_3^- + 6\,H_3O^+ \longrightarrow 3\,I_2 + 9\,H_2O$$

ويستخلص اليود الناتج بالكيروسين (زيت الكاز) أو بتثبيته على الكربون الفعال، وأخيرا ينقى.

تتم معالجة النباتات البحرية بمحلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم وينتج عن هذه العملية محلول ممدّد من ملح يوديد الصوديوم. يضاف إلى هذا المحلول مزيج من كبريتات النحاس ($CuSO_4$) وغاز ثنائي أوكسيد الكبريت (SO_2) لترسيب اليود على شكل ملح يوديد النحاس (CuI) :

$$2\,CuSO_4 + 2\,NaI + SO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,CuI$$

يستخلص اليود من الملح CuI بطريقة شيل (Scheelle) :

$$CuI + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 \longrightarrow 1/2I_2 + CuSO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O$$

يمكن تحضير اليود أيضا بأكسدة يوديد الهيدروجين بأوكسيجين الهواء أو بأكسدة الأيون I^- بهالوجين آخر أخف منه أو بتفاعل خماسي أوكسيد ثنائي اليود I_2O_5 مع غاز أحادي أوكسيد الكربون (CO) :

$$4\,HI + O_2 \rightleftharpoons 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

$$2\,KI + Br_2 \rightleftharpoons I_2 + 2\,KBr$$

$$I_2O_5 + 5\,CO \rightleftharpoons I_2 + 5\,CO_2$$

5-8 ـ استعمالات الهالوجينات

للمركبات الفلوروكربونية C_nF_{2n+2} المماثلة للمركبات الهيدروكربونية التي استبدل فيها عنصر الهيدروجين بعنصر الفلور أهمية بالغة في الصناعة : فهي لا تحترق في النار وتقاوم الحموض القوية حتى في درجات الغليان كما أنها لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة حتى القوية منها.

يتبلمر رباعي فلور الايتلين C_2F_4 ليكون مادة التفلون (Teflon)، كما يتبلمر C_2Cl_3F ليعطي مادة «كال — F» (Kel—F).

يقاوم التفلون الحموض والقواعد القوية وحتى الماء الملكي والأوزون، كما أنه يستعمل في طلي بعض أواني الطبخ حتى لا تعلق بها المواد الدهنية.

لمادة «الكال — F» خواص التفلون نفسها زيادة على أنها شفافة. يشكل الفلور والكلور مع الميثان والايثان مركبات استبدال تدعى الفريون (Freon) وهي ذات أهمية بالغة في مجال التبريد نظرا لانخفاض نقطة غليانها وخمولها الكيميائي الشديد. نذكر من هذه المركبات:

CCl_3F الذي يغلي بالدرجة - 111°م
$CHClF_2$ الذي يغلي بالدرجة - 160°م
$CCl_3F—CCl_2F_2$ الذي يغلي بالدرجة - 35°م

يستخدم فلوريد الهيدروجين في الحفر والرسوم والنقش على الزجاج. ويستخدم SF_6 كعازل و CF_4 كناقل للحرارة.

يستعمل الكلور في تعقيم مياه الشرب وإزالة الألوان وتبييض النسيج وفي تحضير مبيدات الحشرات مثل «.D.D.T». كما يدخل تركيب كثير من المركبات الطبية مثل الكلورال (CCl_3CHO) والكلوروفورم (CH_3Cl).

يستعمل البروم في تحضير كثير من الأدوية. ويدخل اليود في صنع صبغة اليود التي تستعمل لتطهير الجروح كما أن لليود خاصة تخثير الدم.

8-6 ـ المركبات الهالوجينية

8-6-1 ـ هاليدات الهيدروجين

تشكل جميع الهالوجينات مع الهيدروجين مركبات غازية من نوع HX عديمة اللون وسهلة التحول إلى سوائل بالتبريد.

لا تنقل هاليدات الهيدروجين التيار الكهربائي سواء كانت في حالتها الغازية أو السائلة ويعود ذلك إلى أن الرابطة H—X، في كلتا الحالتين، تساهمية أكثر منها أيونية.

تتناقص الصفة الأيونية للرابطة H—X من فلوريد الهيدروجين إلى يوديد الهيدروجين كما يلي :

المركب	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
النسبة الأيونية في الرابطة	% 39	% 17	% 12	% 5

تنحل هاليدات الهيدروجين بسهولة في الماء مشكلة محاليل ذات صفة حمضية وناقلة للتيار الكهربائي مما يدل على أن الجزيء H—X يتأين في الماء :

$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$$

تجدر الملاحظة إلى أن فلوريد الهيدروجين يتأين جزئيا في الماء بينما تتأين هاليدات الهيدروجين الأخرى بصورة كلية.

ونورد في الجدول (8-5) أهم الخواص الفيزيائية لهاليدات الهيدروجين.

الخواص / المركب	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
نقطة الانصهار (°م)	83 -	114,8 -	86,9 -	50,7 -
نقطة الغليان (°م)	19,5 +	84,9 -	66,8 -	35,4 -
حرارة الانصهار (كيلوجول/مول)	4,57	2,11	2,40	2,86
حرارة التبخر بدرجة الغليان (كيلو جول/مول)	7,73	16,02	17,60	19,73
حرارة التشكل $H_f^\circ(H—X)$ (كيلو جول/مول)	269,2 -	91,5 -	30,5 -	25,92 (I_2 صلب)
طاقة الرابطة H—X (كيلو جول/مول)	566	431	366	299
عزم ثنائي القطب ديباي	1,74	1,03	0,78	0,38
طول الرابطة H—X (Å)	0,92	1,276	1,410	1,62
نسبة التفكك بالحرارة(%): في 300°م	—	$0,3.10^{-6}$	0,003	19
في 1000°م	0	0,014	0,5	33
انحلالية H—X في الماء تحت الضغط الجوي وبالدرجة 0°م	ينحل كليا	500 حجم	600 حجم	450 حجم

الجدول (8-5)
الخواص الفيزيائية لهاليدات الهيدروجين

ويظهر من هذا الجدول أن فلوريد الهيدروجين يختلف في خواصه عن بقية هاليدات الهيدروجين، فدرجة غليانه مرتفعة نسبيا وهذا راجع إلى الصفة الأيونية الواضحة للرابطة H—F والتي ينشأ عنها روابط هيدروجينية طاقتها حوالي 30 كيلو جول/مول وهي أقوى بقليل من الروابط الهيدروجينية الموجودة في الماء (25 كيلو جول/مول) كما يتميز الجزيء HF بطاقة تفكك عالية بالمقارنة مع بقية هاليدات الهيدروجين وذلك راجع إلى قوة الرابطة H—F وضعف الرابطة F—F.

2-6-8 ـ تحضير هاليدات الهيدروجين

تحضر هاليدات الهيدروجين بعدة طرق :

أ ـ بالتفاعل المباشر بين الهالوجين والهيدروجين

$$X_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HX$$

يتفاعل الفلور مع الهيدروجين بشدة تبلغ حد الانفجار حتى بدرجات الحرارة المنخفضة جدا (‎-250°م وفي الظلام) وينتج عن هذا التفاعل كمية كبيرة من الحرارة. ولهذه الأسباب تعتبر هذه الطريقة غير عملية لتحضير فلوريد الهيدروجين.

يتفاعل الكلور مباشرة مع الهيدروجين في الشروط العادية ببطء ويصبح التفاعل عنيفا عند تعريض المزيج للضوء أو للتسخين. وقد دلت الدراسة المفصلة لهذا التفاعل أنه يتم حسب الميكانيكية التالية :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl + Cl$$

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$$

$$H + Cl \longrightarrow HCl$$

يشبه البروم الكلور في اتحاده مع الهيدروجين، ولكنه أقل منه فعالية. يتفاعل اليود مع الهيدروجين بدرجة محدودة حتى في درجات الحرارة المرتفعة نسبيا (500°م).

ب ـ بفعل الحموض القوية على هاليدات المعادن :

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HF + CaSO_4$$

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow HCl + NaHSO_4$$

وتعتبر هذه الطريقة أساسية لتحضير فلوريد الهيدروجين.

يجرى التفاعل بين CaF_2 و H_2SO_4 في أفران فولانية وبدرجة حرارة تتراوح بين 120°م و 300°م.

يتطلب تحضير بروميد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين بهذه الطريقة استعمال حمض غير مؤكسد مثل حمض الفوسفور$(H_3PO_4)(V)$ عوضا عن H_2SO_4 الذي يمكنه أكسدة هاليد الهيدروجين HBr أو HI الناتج

$$2\,HBr + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + SO_2 + 2\,H_2O$$

ج ـ تحلل هاليدات العناصر اللامعدنية بالماء :

$$PBr_3 + 3\ H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\ HBr$$
$$PI_3 + 3\ H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\ HI$$

د ـ بفعل كبريتيد الهيدروجين على المحاليل المائية للهالوجينات:

$$H_2S + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI + S$$
$$H_2S + Br_2 \rightleftharpoons 2\ HBr + S$$

هـ ـ يمكن تحضير فلوريد الهيدروجين الجاف بالتفكيك الحراري لثنائي فلوريد هيدرو البوتاسيوم KHF_2

$$KHF_2 \longrightarrow KF + HF$$

8-6-3 ـ الخواص الكيميائية لهاليدات الهيدروجين

أ ـ تتصف محاليل هاليدات الهيدروجين بخواص حمضية وتتأين هذه الحموض في الماء حسب المعادلة التالية :

$$HX_{aq} \longrightarrow H^+_{aq} + X_{aq}$$

وقد تبين أن تأين كل من HCl، HBr و HI تام في الماء أي أنها حموض قوية،أما HF فإنه حمض ضعيف حيث أن ثابت تأينه في الماء يبلغ $10^{-3,2}$.

يعود هذا الضعف إلى قوة الرابطة في الجزيء HF بسبب صغر ذرة الفلور كما أن الأيون F^- يتحد مع HF لتكوين المعقد $(HF_2)^-$.

ب ـ تتوقف الخواص الكيميائية لفلوريد الهيدروجين على وجوده بشكل جاف أو في محلول مائي. فغاز فلوريد الهيدروجين الجاف لا يتفاعل مع معظم المعادن فهو يؤثر قليلا على النحاس والرصاص ولا يؤثر على البلاتين والذهب والفضة. ولا يؤثر فلوريد الهيدروجين الجاف على أكاسيد المعادن ولكن إذا بدأ التفاعل تحت تأثير عامل خارجي فإنه يتسرع تلقائيا لمدة من الزمن حسب المعادلة التالية :

$$MO + 2\ HF \longrightarrow MF_2 + H_2O$$

إن أهم خاصة يتمتع بها غاز فلوريد الهيدروجين هي تأثيره الشديد على ثنائي أكسيد السيليكون SiO_2 الذي يدخل في تحضير الزجاج

$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

ولهذا السبب لا يمكن خزن فلوريد الهيدروجين في أوان زجاجية وإنما يحفظ على شكل سائل في اسطوانات من الحديد أو النحاس كما يحفظ حمض فلوريد الهيدروجين في أوان من البولي إيثيلين.

يؤثر حمض فلوريد الهيدروجين على جميع المعادن باستثناء الذهب والبلاتين والفضة، إلا أن هذا التأثير محدود نظرا لتكوين غشاء واق مؤلف من أملاح الفلوريد على سطح المعدن.

ج ـ كلوريد الهيدروجين غاز عديم اللون ذو رائحة واخزة ومخرشة وهو لا يتفاعل، إذا كان جافا وفي درجات الحرارة العادية، مع أغلب المعادن وأكاسيدها، ولكن بالتسخين يمكن للتفاعل أن يتم. وبوجود كلوريد الهيدروجين في جو رطب، يتكون دخان ناتج عن تأثره بالماء.

يتفاعل حمض كلوريد الهيدروجين مع المعادن، عدا الذهب والفضة، ومع الأكاسيد والهيدروكسيدات وأملاح الحموض الضعيفة.

د ـ لبروميد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين، بصورة عامة، خواص كيميائية مماثلة لكلوريد الهيدروجين إذ هما لا يتفاعلان، في الحالة الجافة، مع أغلب المعادن ويكونان في المحلول المائي حمضين قويين.

وتجدر الملاحظة إلى وجود فارق كبير في سلوك HBr و HI من ناحية و HCl من ناحية أخرى تجاه العوامل المؤكسدة. فمثلا، في درجة الحرارة العادية، يتفاعل يوديد الهيدروجين مع أوكسيجين الهواء:

$$4\,HI + O_2 \longrightarrow 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

بينما يكون تفاعل بروميد الهيدروجين بطيئا على عكس كلوريد الهيدروجين الذي لا يتفاعل بتاتا.

8-6-4 ـ هاليدات المعادن وهاليدات اللامعادن

تدعى المركبات التي يتحد فيها عنصر هالوجين مع عنصر آخر ذي كهرجابية عالية مركبات الهاليدات، وتصنف هذه المركبات في زمرتين حسب نوعية الرابطة فيها :

أ ـ تضم الأولى هاليدات المعادن القلوية وهاليدات المعادن القلوية الترابية وهاليدات الانتانيدات وهاليدات بعض المعادن الكهرجابية الأخرى.

تتميز مركبات هذه الزمرة بأن الروابط فيها أيونية، وبأنها ذات بنية بلورية. وهي غير ناقلة للكهرباء في الحالة الصلبة ولكنها جيدة النقل في الحالة المصهورة، كما أن لها نقاط انصهار وغليان مرتفعة وذوبانية عالية في الماء مما يؤدي إلى تفككها التام فيه.

ب ـ تتكون الزمرة الثانية التي تكون فيها الرابطة تساهمية من هاليدات بعض المعادن النبيلة واللامعادن وأشباه المعادن مثل السيليكون والتلوريوم.

هناك هاليدات على شكل جزيئات ضخمة لها بنية خطية، مستوية، أو فراغية (مثال ذلك $AlCl_3$، $CdCl_2$، $CuBr_2$، BiI_3) حيث تقوم فيها ذرات الهالوجين بدور ذرات جسرية.

وتجدر الملاحظة إلى أن الصفة الأيونية في المركبات الهالوجينية تزداد بازدياد الفرق في الكهرسلبية بين الهالوجين وبين العنصر المشترك معه في تكوين الرابطة، فمثلا لفلوريد الصوديوم صبغة أيونية أكثر من الصبغة الأيونية ليوديد الصوديوم

$$NaF \quad NaCl \quad NaBr \quad NaI$$
$$\xrightarrow{\hspace{6cm}}$$

تناقص الصفة الأيونية

8-6-5 ـ الأيونات المتعددة الهالوجينات

تعرف عدة أيونات سالبة متعددة الهالوجينات وهي تتكون، بصورة عامة، من إضافة جزيء هالوجين إلى محلول يحوي أيونات هاليد.

يمكن للأيونات الناتجة عن هذا التفاعل أن تكون حاوية على العنصر نفسه أو عناصر هالوجينية مختلفة. ونذكر على سبيل المثال فعل الأيون I^- على انحلال اليود الضعيف في الماء : فعند إضافة اليود إلى محلول يوديد البوتاسيوم في الماء يتشكل الأيون I_3^- وفق التفاعل التالي :

$$I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$$

يفسر هذا التفاعل ازدياد انحلال اليود في محلول يوديد البوتاسيوم بالمقارنة مع انحلاله في الماء.

وهناك أيونات مشابهة كثيرة من هذا النمط مثل Cl_3^-، ICl_2^-، I_4Br^- وغيرها.

تجدر الاشارة إلى أن الهالوجينات جميعها باستثناء الفلور تشكل أيونات من نوع X_3^-. ينفرد اليود في قدرته على تشكيل أيونات من نوع X_n^- مع $n > 3$ والأيون I_3^- ذو بنية خطية.

ولا تعرف أيونات موجبة ثابتة من نوع X^+ لكن أمكن تحضير مركبات أيونات من نوع Cl_3^+ وفق التفاعل :

$$ClF + Cl_2 + AsF_5 \rightleftharpoons Cl_3^+ . AsF_6^-$$

كما أمكن تشكيل ايونات مثل Br_3^+، I_2^+، I_3^+ و I_5^+.

8-6-7 ـ مركبات ما بين الهالوجينات (هاليدات الهالوجينات)

تشكل الهالوجينات، بالاضافة إلى الجزيئات الهالوجينية المعروفة ذات الصيغة X_2، جزيئات فيما بينها صيغتها العامة XY_n حيث n عدد صحيح يأخذ القيم الفردية 1، 3، 5 أو 7 و Y هالوجين عدده الذري أصغر من العدد الذري لـ X.

ويبين الجدول (8-6) بعض الخواص الفيزيائية للمركبات الهالوجينية المختلطة XY_n.

الخاصة / المركب	نقطة الانصهار (°م)	نقطة الغليان (°م)	طاقة الرابطة (كيلو جول/مول)
ClF	156,6 -	100,1 -	248,71
ClF_3	76,3 -	11,75	172,22
ClF_5	103 -	14 -	142,12
BrF	33 -	20	249,13
BrF_3	9	126	201,05
BrF_5	60 -	41	186,85
$BrCl$	—	—	215,68
IF	—	—	277,55
IF_3	—	—	271,70
IF_5	10	101	267,52
IF_7	6,45	—	230,74
ICl	—	—	207,75
ICl_3	—	—	—
IBr	—	—	175,42

الجدول (8-6)
بعض الخواص الفيزيائية للمركبات XY_n

ونظرا لأن n عدد فردي، فإن المركبات XY_n ذات مغناطيسية عكسية (diamagnetic) وذلك لعدم وجود إلكترونات تكافؤ فردية.

يزداد ثبات المركبات XY_n بازدياد العدد الذري لـ X وتناقص حجم Y.

والمركبات XY_n جميعها سهلة التطاير وملونة (مثل BrF، BrCl، ICl، IBr ذات اللون الأحمر البني) أو عديمة اللون مثل ClF.

تستحضر هذه المركبات بصورة عامة بالاتحاد المباشر بين العناصر في أنبوب مصنوع من النيكل :

$$Cl_2 + ClF_3 \xrightarrow{250-300 °م} 3\ ClF$$

$$I_{2(s)} + Cl_{2(l)} \longrightarrow 2\ ICl$$

$$F_2 + ClF_3 \xrightarrow{200 °م} ClF_5$$

$$3\ F_2 + KCl \xrightarrow{250 °م} KF + ClF_5$$

إن المركبات XY_n ذات فعالية كيميائية مشابهة لفعالية الهالوجينات X_2 : فهي عوامل مؤكسدة وعوامل مهلجنة.

تتحلل المركبات XY_n في الماء، فالمركب ClF مثلا يتحلل بالشكل :

$$ClF + H_2O \longrightarrow HOCl + HF$$

وتتفاعل بعض المركبات من نوع XY_n مع أيونات الهاليدات لتكوين معقدات.مثال ذلك :

$$BrF_3 + F^- \longrightarrow BrF_4^-$$

8-6-8 ـ المركبات الأوكسيجينية للهالوجينات

تشكل الهالوجينات عدة مركبات مع الأوكسيجين معطية أكاسيد يمكن اعتبارها بصورة عامة كبلا ماء الحموض الأوكسيجينية المقابلة. نظرا للكهرسلبية العالية لعنصر الفلور، يشكل الأوكسيجين القسم الموجب في جزيئات مركبات الفلور الأوكسيجينية بينما يشكل الفلور القسم السالب، ولذا يجب أخذ هذه الناحية بعين الاعتبار عند تسمية هذه المركبات. وهكذا يسمى

المركب OF_2 ثنائي فلوريد الأوكسيجين، ويسمى المركب O_2F_2 ثنائي فلوريد ثنائي الأوكسيجين.

أما بالنسبة للمركبات الأوكسيجينية للهالوجينات الأخرى فهي أكاسيد بالمعنى المتداول لهذه التسمية إذ تفوق فيها كهرسلبية الأوكسيجين كهرسلبية الهالوجينات Cl، Br و I. فمثلا يسمى المركب Cl_2O أوكسيد الكلور (I).

ونورد في الجدول (8-7) مختلف المركبات الأوكسيجينية للهالوجينات وبعض خواصها.

العنصر	المركب	حالة الأكسدة للهالوجين	نقطة الانصهار (°م)	نقطة الغليان (°م)
الفلـور	OF_2	-I	-224	-145
	O_2F_2	-I	-163	-57
الكلـور	Cl_2O	+I	-116	4
	Cl_2O_3	+III	—	—
	ClO_2	+IV	-59	10
	Cl_2O_4	+IV	-117	44,5
	Cl_2O_6	+VI	—	3,5
	Cl_2O_7	+VII	-91,5	82
البـروم	Br_2O	+I	—	-18
	BrO_3	+VI	تتفكك بالتسخين	
	BrO_2	+IV		
	Br_2O_7	+VII		
اليـود	I_2O_4	+IV		
	I_2O_9			
	I_2O_5	+V		
	I_2O_7	+VII		

الجدول (8-7)

المركبات الأوكسيجينية للهالوجينات

8-6-9 ـ أكاسيد الفلور

8 – 6 – 9 – 1 ـ ثنائي فلوريد الأوكسيجين OF_2

يحضر هذا المركب بتفاعل غاز الفلور مع محلول ممدد لهيدروكسيد الصوديوم (2 %) :

$$2\ F_2 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NaF + H_2O + OF_2$$

كما يمكن تحضيره بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي لفلوريد الهيدروجين وفلوريد البوتاسيوم (HF — KF) أو بالتفاعل المباشر بين الفلور وفلوريد البوتاسيوم الرّطب.

ثنائي فلوريد الأوكسيجين غاز أصفر فاتح سام جدا وهو قليل الانحلال في الماء (60 سم[3] في اللتر بالدرجة 0°م).

للجزيء OF_2 بنية تشبه بنية جزيء الماء، يبلغ فيه طول الرابطة O—F 1,41 Å وتساوي الزاوية بين الرابطتين 103,18°.

لا يتفاعل ثنائي فلوريد الأوكسيجين مع الهيدروجين أو الميثان أو أوكسيد الكربون في الشروط الطبيعية، لكنه يتفاعل بشدة مع كل منها عند حدوث شرارة كهربائية.

يتفاعل OF_2 بانفجار مع كل من Cl_2، Br_2 و I_2 في درجة الحرارة العادية.

يتأثر OF_2 بالقواعد وينطلق الأوكسيجين وفق المعادلة :

$$OF_2 + 2\ OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2\ F^- + H_2O$$

كما يتفاعل OF_2 مع الماء ببطء بالشروط الطبيعية :

$$OF_2 + H_2O \rightleftharpoons O_2 + 2\ HF \qquad \triangle H = 74{,}8\ k\ J$$

ويصبح هذا التفاعل عنيفا إلى حدّ الانفجار عندما يكون الماء في حالة بخار.

يؤكسد OF_2 الأيونات X^- في الهاليدات الأخرى ويتشكل الهالوجين المقابل وفق التفاعل العام التالي :

$$OF_2 + 4\ X^- + 2\ H_3O^+ \rightleftharpoons 2\ X_2 + 2\ F^- + 3\ H_2O$$

يتفكك غاز ثنائي فلوريد الأوكسيجين الجاف بالتسخين أو بتأثير الضوء ليحرر العنصرين المكونين له :

$$OF_2 \rightleftharpoons 1/2O_2 + F_2$$

8 – 6 – 9 – 2 ـ ثنائي فلوريد ثنائي الأوكسيجين O_2F_2

يحضر هذا المركب بالتفاعل المباشر بين O_2 و F_2 بدرجة حرارة تتراوح بين 77 و 90 K وتحت ضغط يتراوح بين 10 و 20 صم زئبق وباستعمال شرارة كهربائية.

O_2F_2 غاز كستنائي فاتح في الحالة الغازية وهو مركب ضعيف الثبات فهو يتفكك بسهولة إلى العناصر المؤلفة له بالدرجة – 50°م.

وتجدر الاشارة إلى أنه لا تقابل المركبين OF_2 أو O_2F_2 حموض أوكسيجينية إذ أنهما ليسا أكاسيد.

8–6–10 ـ أكاسيد الكلور

يشكل الكلور مع الأوكسيجين عدة أكاسيد تتميز في مجموعها بفاعلية كيميائية شديدة وبقلة ثباتها إذ هي سهلة الانفجار في ظروف مختلفة.

8–6–10–1 ـ أوكسيد الكلور (I) Cl_2O

يحضر أوكسيد الكلور (I) Cl_2O بتفاعل الكلور مع أوكسيد الزئبق(II) بدرجة حرارة منخفضة.

$$2\ Cl_2 + HgO \longrightarrow Cl_2O + HgCl_2$$

أوكسيد الكلور (I) غاز أصفر اللون، له رائحة كريهة وهو خطير على جهاز التنفس ويكون سائلا تحت الدرجة 3,8°م.

بنية أوكسيد الكلور (I) غير خطية وهي على الشكل التالي :

$$|\overline{Cl}\diagup\overset{\overline{O}}{}\diagdown\overline{Cl}|$$

يتفاعل Cl_2O مع الماء ليشكل حمض كلوريت (I) الهيدروجين HClO، ولذا يمكن اعتبار Cl_2O بلا ماء حمض الكلور (I).

8–6–10–2 ـ ثنائي أوكسيد الكلور (ClO_2)

يحضر ثنائي أوكسيد الكلور باختزال ملح كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) بحمض الأوكسالیك ($H_2C_2O_4$) وبوجود H_2SO_4 الممدد :

$$2\ KClO_3 + H_2C_2O_4 + 2\ H_2SO_4 \xrightarrow{80°م} 2\ ClO_2 + 2\ CO_2 + 2\ KHSO_4 + 2\ H_2O$$

أو بفعل غاز الكلور على كلورات الفضة $AgClO_3$ في الدرجة 90°م :

$$2\ AgClO_3 + Cl_2 \longrightarrow 2\ AgCl + 2\ ClO_2 + O_2$$

الطريقة الأولى أكثر أمانا من الطريقة الثانية نظرا لتمديد Cl_2O الشديد الانفجار، بغاز ثنائي أوكسيد الكربون المتشكل.

Cl_2O غاز أصفر مخضر يتفكك مع حدوث انفجار بالتسخين أو بتفاعله مع مادة قابلة للتأكسد فيحرر العناصر المكونة له.

للجزيء ClO_2 بنية غير خطية وهي على النحو التالي :

$$\overset{\bullet}{Cl}\ (O \cdots O)$$

ثنائي أوكسيد الكلور ClO_2 فعال جدا، وذلك لاحتوائه على عدد فردي من الالكترونات. ينحل في الماء (8 غ/لتر) وبتبريد المحلول تحت 4°م، تتكون بلورات صفراء مميهة يعتقد أن لها الصيغة $ClO_2.8H_2O$ والمحلول ثابت في الظلام إلا أن ClO_2 المنحل يتفكك بتأثير الضوء إلى HCl و $HClO_3$.

يتميز ClO_2 بخواص مؤكسدة شديدة في وسط حمضي :

$$ClO_2 + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$$

أما في الوسط القاعدي فيشكل مزيجا من ClO_3^- و ClO_2^- :

$$2\ ClO_2 + 2\ OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

8-6-10-3 - سداسي أوكسيد ثنائي الكلور Cl_2O_6

يحضر Cl_2O_6 بفعل الأوزون (O_3) على ثنائي أوكسيد الكلور وهو سائل زيتي أحمر اللون داكن، يتحول بتبخره إلى ClO_3 ويتصف بمغناطيسية طردية.

إن Cl_2O_6 عديم الثبات ويتفكك بدرجة انصهاره (35°م) إلى ClO_2 و O_2، وهو يتفاعل بشدة مع المركبات العضوية وعوامل الاختزال.

يتفاعل Cl_2O_6 مع الماء أو القواعد القلوية فيشكل مزيجا من الكلورات وفوق الكلورات :

$$Cl_2O_6 + 2\ OH^- \longrightarrow ClO_3^- + ClO_4^- + H_2O$$

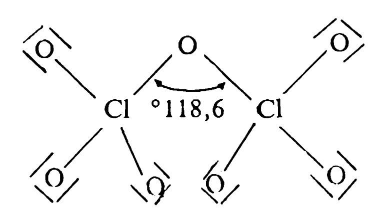
8-6-10-4 ـ سباعي أوكسيد ثنائي الكلور Cl_2O_7

يحضر Cl_2O_7 بإزالة الماء من حمض الكلور (VII) بفعل خماسي أوكسيد ثنائي الفوسفور بدرجة الحرارة − 10°م :

$$2\ HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow Cl_2O_7 + 2\ HPO_3$$

Cl_2O_7 سائل زيتي لا لون له ويعتبر من أثبت الأكاسيد التي يشكلها الكلور غير أنه ينفجر إذ سخِّن أو صدم.

للجزيء Cl_2O_7 البنية التالية



يتفاعل Cl_2O_7 مع الماء والقواعد مشكلا أيونات فوق الكلورات :

$$Cl_2O_7 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ ClO_4^- + 2\ H_3O^+$$

8-6-11 ـ أكاسيد البروم

أكاسيد البروم أقل ثباتا من أكاسيد الهالوجينات الأخرى فهي تتفكك حتى في درجات الحرارة المنخفضة وهذا ما يفسر قلة المعلومات عنها

أ ـ يحضر Br_2O بتمرير غاز البروم على أوكسيد الزئبق الجاف.

Br_2O سائل كستنائي اللون داكن غير ثابت ويتفكك بشكل ملحوظ ابتداء من الدرجة − 50°م.

ينحل Br_2O في رباعي كلوريد الكربون، لكنه يتفاعل ببطء مع هذا المحل :

$$Br_2O + CCl_4 \rightleftharpoons COCl_2 + Br_2 + Cl_2$$

ب ـ يحضر ثنائي أوكسيد البروم BrO_2 بفعل شرارة كهربائية على مزيج من الأوكسيجين وغاز البروم.

BrO_2 مادة صلبة ذات لون أصفر غير ثابتة ابتداء من الدرجة − 40°م.

ج ـ يعرف للبروم أوكسيد ثالث يعتقد أن صيغته هي BrO_3 أو Br_3O_8 وهو مادة صلبة بيضاء اللون غير ثابتة وتتفكك ابتداء من الدرجة − 80°م.

8-6-12 ـ أكاسيد اليود

يشكل اليود مع الأوكسيجين عدة أكاسيد أهمها خماسي أوكسيد ثنائي اليود I_2O_5 الذي يحضر بإزالة الماء من حمض اليود (V) بالتسخين بالدرجة 200°م.

$$2\ HIO_3 \rightleftharpoons I_2O_5 + H_2O$$

I_2O_5 مادة صلبة بيضاء اللون ويتفكك إلى عناصره ابتداء من درجة حرارة حوالي 300°م. يتفاعل I_2O_5 مع الماء مشكلا حمض اليود (V) ولذا يعتبر بلا ماء هذا الحمض. وهو مؤكسد قوي يتفاعل مع أوكسيد الكربون :

$$I_2O_5 + 5\ CO \rightleftharpoons 5\ CO_2 + I_2$$

ويستخدم هذا التفاعل لتعيين كمية أوكسيد الكربون في الخلائط الغازية. يوجد الجزيء I_2O_5 على شكل هرمين مرتبطين بذرة أوكسيجين :

الأكاسيد الأخرى لليود قليلة الثبات وهي تتفكك بسهولة بالتسخين.

8-7 ـ الحموض الأوكسيجينية للهالوجينات وأملاحها

تعرف للهالوجينات عدة حموض أوكسيجينية نوردها في الجدول (8-8).

I	Br	Cl	F	عدد أكسدة الهالوجين
HIO	$HBrO$	$HClO$	HOF	I
–	? $HBrO_2$	$HClO_2$	–	III
HIO_3	$HBrO_3$	$HClO_3$	–	V
H_5IO_6،HIO_4	$HBrO_4$	$HClO_4$	–	VII

الجدول (8-8)
الحموض الأوكسيجينية للهالوجينات

يرافق ازدياد درجة أكسدة الهالوجين من (+I) إلى (+VII) (أ) : ازدياد في الثبات الحراري، (ب) نقص في القدرة على الأكسدة، (ج) ازدياد في شدة الحموضة ويشذ عن ذلك حمض اليود (VII) فهو أقوى كمؤكسد من حمض اليود (V).

يعطي الجدول (8-9) قيم كمون المسرى لانصاف تفاعلات الحموض الأوكسيجينية (في وسط حمضي) وأملاحها في الماء. ويلاحظ من هذا الجدول أن $HClO_2$ و HClO أقوى المؤكسدات بين الحموض الأوكسيجينية.

عند تمرير غاز الفلور على الثلج يتحرر HOF وهو غاز عديم اللون، ينصهر بالدرجة − 117°م.

يتفاعل HOF بسرعة مع الماء وهو قليل الثبات في الشروط الطبيعية، إذ أنه يتفكك وفق المعادلة :

$$2\,HOF \longrightarrow 2\,HF + O_2$$

الكمون المعياري (فولط)			الزوج	نصف التفاعل
I	Br	Cl		
1,45	1,59	1,63	$HXO/1/2X_2$	$H^+ + HXO + e^- \longrightarrow 1/2X_2 + H_2O$
—	—	1,64	$HXO_2/1/2X_2$	$3H^+ + HXO_2 + 3e^- \longrightarrow 1/2X_2 + 2H_2O$
1,20	1,52	1,47	$XO_3^-/1/2X_2$	$6H^+ + XO_3^- + 5e^- \longrightarrow 1/2X_2 + 3H_2O$
1,34	1,59	1,42	$XO_4^-/1/2X_2$	$8H^+ + XO_4^- + 7e^- \longrightarrow 1/2X_2 + 4H_2O$
0,49	0,76	0,89	XO^-/X^-	$XO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow X^- + 2OH^-$
—	—	0,78	XO_2^-/X^-	$XO_2^- + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow X^- + 4OH^-$
0,26	0,61	0,63	XO_3^-/X^-	$XO_3^- + 3H_2O + 6e^- \longrightarrow X^- + 6OH^-$
0,39	0,69	0,56	XO_4^-/X^-	$XO_4^- + 4H_2O + 8e^- \longrightarrow X^- + 8OH^-$

الجدول (8-9)

قيم كمون المسرى لانصاف تفاعلات الحموض الأوكسيجينية وأملاحها

يشكل كل من الكلور والبروم واليود حموضا من نوع HXO وهي ناتجة عن تفاعل الغاز X_2 مع الماء :

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HXO + XH$$

يتعذر الحصول على الحموض HXO ‏($X = Cl$، Br، I) في الحالة النقية كما لا يمكن الحصول على محاليل الحموض HXO بتركيز مرتفع وذلك راجع إلى أن التوازن التالي :

$$(1) \qquad X_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons HXO + H_3O^+ + X^-$$

يميل بصورة ملحوظة إلى اليسار كما يتضح من قيم ثوابت توازن التفاعل (1) التالية :

الهالوجين	Cl_2	Br_2	I_2
K_1	$4{,}2 \times 10^{-2}$	$7{,}2 \times 10^{-9}$	$2{,}0 \times 10^{-13}$

ولهذا يستحسن تحضير الحموض HXO بتفاعل الهالوجين X_2 مع معلق مائي لأوكسيد الزئبق وفق المعادلة التالية :

$$2\,X_2 + 2\,HgO + H_2O \rightleftharpoons HgO.HgX_2 + 2\,HOX$$

يؤدي استعمال الأوكسيد HgO إلى إزاحة التوازن (1) إلى اليمين بتخفيض تركيز الأيونات X^- التي تترسب على شكل أملاح غير ذائبة صيغتها $HgO.HgX_2$

يؤدي تفاعل الهالوجينات X_2 مع المحاليل القاعدية إلى تشكيل الأيونات XO^- :

$$(2) \qquad X_2 + 2OH^- \rightleftharpoons XO^- + X^- + H_2O$$

وقد بينت الحسابات أن التوازن (2) يميل، في حالة Cl_2، Br_2، I_2 إلى اليمين :

الهالوجين	Cl_2	Br_2	I_2
K_2	$7{,}5 \times 10^{15}$	2×10^{8}	30

إلا أن الأيونات XO^- قابلة للتأكسد والاختزال الذاتي في الوسط القاعدي، وهذا يؤدي إلى ظهور أيونات من نوع XO_3^- وفق التفاعل التالي :

$$(3) \qquad 3\,XO^- \rightleftharpoons 2\,X^- + XO_3^-$$

ويتميز التوازن (3) بثوابت K_3 أكبر بكثير من ثوابت التوازن (2)، مما يوحي أن تفاعل X_2 مع القواعد يؤدي إلى تكوين الأيونات XO_3^- عوضا عن الأيونات XO^- :

XO^-	ClO^-	BrO^-	IO^-
K_3	10^{27}	10^{15}	10^{20}

تختلف سرعة التأكسد والاختزال الذاتي للأيونات XO^- حسب نوع الهالوجين (X)، ودرجة الحرارة : فهي صغيرة جدا في حال ClO^- بدرجة الحرارة العادية ويمكن حينئذ عدم اعتبار تأثير التوازن (3) على التفاعل (2)؛ أما بدرجات الحرارة العالية، يصبح هذا التأثير ملحوظا ويتحتم أخذه بعين الاعتبار، ولهذا يكون التفاعل (2) مجديا في تحضير أملاح تحت الكلوريت طالما بقيت درجة الحرارة منخفضة نسبيا.

أما سرعة التأكسد والاختزال الذاتي لأيون تحت البروميت فإنها كبيرة حتى بدرجة الحرارة العادية. ونتيجة لذلك لا يمكن تحضير أملاح تحت البروميت والمحافظة عليها إلا بدرجات الحرارة المنخفضة (قريبا من الصفر)، وبتسخينها إلى درجة حرارة تقارب 70°م ينزاح التفاعل :

$$3\ Br_2 + 6\ OH^- \rightleftharpoons 5\ Br^- + BrO_3^- + 3\ H_2O$$

إلى اليمين بصورة تكاد تكون تامة.

يتميز أيون تحت اليوديت بسرعة كبيرة على التحول إلى I^- و IO_3^- حتى بدرجات الحرارة المنخفضة وهذا ما يفسر عدم وجوده في المحاليل :

$$5\ I_2 + 6\ OH^- \rightleftharpoons 5\ I^- + IO_3^- + 3\ H_2O$$

وتجدر الاشارة إلى أن حمض اليود HIO_2 (III) غير معروف، ووجود حمض البروم $HBrO_2$ (III) مشكوك فيه أيضا، أما حمض الكلور $HClO_2$ (III) فهو معروف لكنه غير ثابت، ويمكن تحضيره بتفاعل فوق أوكسيد الباريوم مع ثنائي أوكسيد الكلور الذي يؤدي إلى تكوين ملح كلوريت الباريوم $Ba(ClO_2)_2$ الذي يتحول بدوره إلى ملح كبريتات الباريوم بفعل H_2SO_4 :

$$BaO_2 + 2\ ClO_2 \rightleftharpoons Ba\ (ClO_2)_2 + O_2$$

$$Ba\ (ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2\ HClO_2$$

لا يعرف حمض الكلور $HClO_2$ (III) في الحالة الحرة، وهو حمض ضعيف نسبيا إذ يساوي ثابت تأينه في الماء 5×10^{-3}. يتفكك هذا الحمض في محلوله المائي، ببطء، مطلقا الكلور :

$$8\ HClO_2 \rightleftharpoons 6\ ClO_2 + Cl_2 + H\ H_2O$$

ومن الملاحظ أن حمض الكلور (III) لا ينتج عن تفاعل التأكسد والاختزال الذاتي لحمض الكلور (I) لأن التوازن التالي لا يميل نحو اليمين :

$$2\ ClOH + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+ + HClO_2$$

ذلك أن قيمة ثابت التوازن السابق تساوي 10^{-5} كما أن أيون الكلوريت لا ينتج عن التفاعل :

$$2\,ClO^- \rightleftharpoons Cl^- + ClO_2^-$$

بالرغم من القيمة الكبيرة لثابت هذا التوازن ($K = 10^{7}$) لأن تحول أيون تحت الكلوريت إلى أيون الكلورات أسهل بكثير :

$$3\,ClO^- \rightleftharpoons 2\,Cl^- + ClO_3^-$$

لأن ثابت هذا التوازن يساوي 10^{27}

يؤدي تفاعل ثنائي أوكسيد الكلور مع القواعد إلى تكوين أيونات الكلوريت والكلورات في الوقت نفسه :

$$2\,ClO_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

ولذا تكون هذه الطريقة غير مجدية لتحضير أملاح الكلوريت وحدها. ويمكن الحصول على كلوريت الصوديوم بفعل غاز ثنائي أوكسيد الكلور على فوق أوكسيد الصوديوم :

$$2\,ClO_2 + Na_2O_2 \rightleftharpoons 2\,NaClO_2 + O_2$$

تتميز تفاعلات الاختزال والأكسدة الذاتية للأيونات XO_3^- :

$$4\,XO_3^- \rightleftharpoons X^- + 3\,XO_4^- \qquad (4)$$

بالثوابت التالية :

IO_3^-	BrO_3^-	ClO_3^-	XO_3^-
10^{-53}	10^{-33}	10^{29}	K

يتضح من قيم ثوابت التوازن هذه أن الحصول على أيونات فوق البرومات (BrO_4^-) وفوق اليودات (IO_4^-) من الأيونات BrO_3^- و IO_3^- غير ممكن. ويظهر أن تكوّن الأيون ClO_4^- ممكن إلا أن التجارب تبين أن التفاعل التالي :

$$4\,ClO_3^- \rightleftharpoons Cl^- + 3\,ClO_4^-$$

بطيء جدا حتى بدرجات الحرارة القريبة من 100°م، ولذا يعتبر هذا التفاعل أيضا غير مفيد لتحضير أملاح فوق الكلورات.

8-7-1 ـ حموض الكلور الأوكسيجينية وأملاحها

8-7-1-1 ـ حمض الكلور (I) HClO وأملاحه

يتفكك هذا الحمض بدرجة محدودة جدا في الماء حيث يبلغ ثابت تأينه $3,4\times10^{-8}$ فهو حمض ضعيف. ويبلغ تركيز هذا الحمض في الماء 25 % بدرجة حرارة 10°م. لكن هذا التركيز ينخفض بالتسخين فيصبح 5 % بدرجة الحرارة العادية. يُفسر هذا الانخفاض في التركيز بتحول الحمض HClO إلى مركبات أخرى ويمكن تصنيف هذه التحولات إلى ثلاثة تفاعلات مختلفة تحدث في الوقت نفسه وهي :

1 ـ تفاعل التأكسد والاختزال الذاتي

$$3\,HOCl \rightleftharpoons HClO_3 + 2\,HCl$$

ينزاح هذا التوازن إلى اليمين بالتسخين وبزيادة تركيز الحمض HOCl وينتج عن هذا السلوك عدم إمكانية تحضير الحمض HOCl الخالي من الماء.

2 ـ تفاعل بين حمض كلوريد الهيدروجين وحمض الكلور (I)

$$HCl + HOCl \rightleftharpoons H_2O + Cl_2$$

3 ـ تفكك حمض الكلور (I) بالتسخين أو بفعل الضوء

$$2\,HOCl \rightleftharpoons 2\,HCl + O_2$$

يحدث هذا التفكك، بصورة خاصة، باستعمال عامل مؤكسد أو بوجود حفاز مثل نيترات الكوبالت.

تحضر أملاح تحت الكلوريت بإمرار غاز الكلور في محاليل الهيدروكسيدات القوية الممدة والمبردة :

$$Cl_2 + 2\,NaOH \rightleftharpoons NaCl + NaOCl + H_2O$$

يسمى المحلول المائي للملحين NaCl و NaOCl ماء جافيل نسبة للبلد الذي اكتشف فيه هذا التفاعل لأول مرة 1792 من قبل الكيميائي الفرنسي برتوليه (Berthollet). من أهم خواص ماء جافيل قدرته على قصر الأقمشة وتعقيم المياه. يمكن تحضير ماء جافيل بتفاعل الكلور مع كربونات الصوديوم :

$$Cl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaCl + NaOCl + CO_2$$

ويحضر ماء جافيل في الصناعة بالتحليل الكهربائي لمحاليل كلوريد الصوديوم.

يتفاعل غاز الكلور مع هيدروكسيد الكالسيوم مشكلا مسحوقا أبيض اللون يوافق تركيبه لعدة صيغ كما يتضح من المعادلات التالية :

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca(OCl)Cl + H_2O$$

$$2\ Cl_2 + 2\ Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

$$2\ Cl_2 + 3\ Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca(OCl)_2 + CaCl_2.Ca(OH)_2.H_2O + H_2O$$

يدعى المسحوق الحاصل الملح القاصر (bleaching powder) وله استعمالات صناعية هامة كقصر الملابس والتعقيم.

يحوي الملح القاصر المحضر صناعيا على 35 % وزنا من الكلور الفعال أي الكلور الذي يتحرر بإضافة حمض كلوريد الهيدروجين إلى الملح القاصر :

$$Ca(OCl)Cl + 2\ HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

ويتأثر الملح القاصر بغاز ثنائي أوكسيد الكربون الموجود في الهواء وفق التفاعل التالي :

$$2\ Ca(OCl)Cl + CO_2 \longrightarrow CaCl_2 + CaCO_3 + Cl_2O$$

8-7-1-2 ـ حمض الكلور (III) $HClO_2$ وأملاحه

حمض الكلور (III) غير ثابت وهو لا يعرف إلا في المحاليل المائية الممدة حيث يبلغ ثابت تأينه 5×10^{-3}. وتعرف لهذا الحمض أملاح ثابتة وسهلة الذوبان في الماء.

يمكن تحضير حمض الكلور (III) على مرحلتين :

$$BaO_2 + 2\ ClO_2 \longrightarrow Ba(OCl)_2 + O_2$$

$$Ba(OCl)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\ HClO_2$$

تنتج أملاح الكلوريت الممزوجة بأملاح الكلورات من تفاعل ثنائي أوكسيد الكلور ClO_2 مع هيدروكسيدات أو كربونات المعادن القلوية :

$$2\ ClO_2 + 2\ KOH \longrightarrow KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

يمكن الحصول على ملح كلوريت الصوديوم الخالي من كلورات الصوديوم باختزال ثنائي أوكسيد الكلور بمحلول Na_2O_2 :

$$2\ ClO_2 + Na_2O_2 \longrightarrow 2\ NaClO_2 + O_2$$

يستعمل كلوريت الصوديوم في تبييض الأقمشة. ذلك أن لأملاح الكلوريت خواص مؤكسدة قوية في الوسط الحمضي بالمقارنة مع أملاح تحت الكلوريت.

8-7-1-3 ـ حمض الكلور (V) $HClO_3$ وأملاحه

لا يوجد حمض كلور (V) في الحالة الحرة، لكنه يعرف في المحاليل المائية بتركيز لا يتجاوز 40 %، وبمحاولة زيادة هذا التركيز يتفكك الحمض :

$$3\ HClO_3 \rightleftharpoons HClO_4 + Cl_2 + 2\ O_2 + H_2O$$

والمحاليل الممدة لهذا الحمض ثابتة حتى بتسخينها إلى درجة الغليان.

إن $HClO_3$ حمض قوي تقارب درجة تأينه درجة تأين الحموض القوية مثل HCl و HNO_3، كما أنه عامل مؤكسد قوي. لا يعرف الأوكسيد المقابل لهذا الحمض.

يحضر الحمض، $HClO_3$ بفعل حمض كبريتات الهيدروجين الممدد على ملح كلورات الباريوم :

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2\ HClO_3$$

وتنتج أملاح الكلورات بإمرار غاز الكلور في المحاليل المسخنة لهيدروكسيدات المعادن القلوية أو القلوية الترابية :

$$3\ Cl_2 + 6\ OH^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 5\ Cl^- + 3\ H_2O$$

كما يمكن تحضير أملاح الكلورات القلوية بالتحليل الكهربائي للمحاليل المسخنة لأملاح الكلوريد. يكتب التفاعل الاجمالي الحاصل أثناء هذا التحليل على النحو التالي :

$$KCl + 3\ H_2O \rightleftharpoons KClO_3 + 3\ H_2$$

وتجدر الاشارة إلى أن ميكانيكية هذا التفاعل غير معروفة حتى الآن. وأملاح الكلورات أجسام صلبة لا لون لها، ثابتة وسهلة الذوبان في الماء. ومحاليل هذه الأملاح مؤكسدات أضعف من الحمض المقابل.

تتفكك أملاح الكلورات بالتسخين مشكلة في مرحلة أولى أملاح فوق الكلورات التي تتفكك بدورها في مرحلة ثانية وبدرجة أعلى من الحرارة مطلقة الأوكسيجين :

$$4\ M^IClO_3 \rightleftharpoons 3\ M^IClO_4 + M^ICl$$

$$M^IClO_4 \rightleftharpoons M^ICl + 2\ O_2$$

4-1-7-8 - حمض الكلور (VII) $HClO_4$ وأملاحه

يعرف هذا الحمض في الحالة النقية (بدون ماء) إذ يمكن عزله من محاليله على عكس الحموض الأوكسيجينية الأخرى للكلور. وهو سائل لزج عديم اللون في الشروط العادية، تبلغ نقطة انصهاره وغليانه − 112°م و 39°م على التوالي. وتعرف له عدة هيدرات (hydrates) من نوع $HClO_4.nH_2O$ (n تساوي 1، 2، 2,5، 3 و 3,5).

يتخلى حمض الكلور (VII) بسهولة عن أوكسيجينه إلى المركبات القابلة للأكسدة، ويحدث اشتعال وانفجار بملامسة هذا الحمض للمواد العضوية مثل الورق والخشب.

يكون التركيز الأكبر لحمض الكلور في الماء 72 % وزنا، ولهذا المحلول سلوك آزيوتروبي (azeotrope) فهو يغلي بدرجة حرارة ثابتة تبلغ 203°م.

إن حمض الكلور (VII) من أقوى الحموض المعروفة لكنه يتميز بخواص مؤكسدة ضعيفة بالمقارنة مع الحموض الأوكسيجينية الأخرى للكلور. ويحضر محلول هذا الحمض بتفاعل ملح فوق كلورات البوتاسيوم اللامائي مع H_2SO_4 المركز :

$$2\,KClO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2\,HClO_4$$

يزاح التوازن السابق نحو اليمين بالتقطير تحت ضغط منخفض. وللحصول على الحمض الخالي من الماء يقطر المحلول السابق مرة أخرى تحت ضغط منخفض وباستعمال عامل نازع للماء مثل $Mg(ClO_4)_2$.

تعرف أملاح فوق الكلورات للمعادن الكهرجابية جميعها وتتميز بذوبانية عالية باستثناء فوق كلورات البوتاسيوم والسيزيوم والروبيديوم. وهذه الأملاح من أثبت أملاح الكلور الأوكسيجينية.

تحضر أملاح فوق الكلورات بالتفكك الحراري أو بالأكسدة الكهربائية لأملاح الكلورات وفق المعادلتين التاليتين :

$$4\,KClO_3 \xrightleftharpoons{\Delta} KCl + 3\,KClO_4$$

$$ClO_3^- + 3\,H_2O \xrightarrow{\text{تحليل كهربائي}} ClO_4^- + 2\,H_3O^+ + 2\,e^-$$

ويمكن تحضير أملاح فوق كلورات المعادن بتفاعل أوكسيد أو هيدروكسيد أو كربونات هذه المعادن مع محلول حمض الكلور (VII) :

$$MgO + 2\,HClO_4 \rightleftharpoons Mg(ClO_4)_2 + H_2O$$

$$LiOH + HClO_4 \rightleftharpoons LiClO_4 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2\,HClO_4 \rightleftharpoons Ca(ClO_4)_2 + H_2O + CO_2$$

وتجدر الاشارة إلى أن أيون فوق الكلورات قليل التحلل بالماء وضعيف الميل لتشكيل مركبات تساندية. وهو ذو بنية رباعية الوجوه تشبه بنية الأيونات MnO_4^-، $SO_4^=$ و PO_4^{3+}.

8-7-2 ـ حموض البروم الأوكسيجينية وأملاحها

يعرف للبروم ثلاثة حموض أوكسيجينية هي حمض البروم (I) (HBrO) وحمض البروم (V) ($HBrO_3$) وحمض فوق البروم ($HBrO_4$). ولا توجد هذه الحموض في الحالة الحرة، بل تعرف فقط في محاليلها المائية، كما تجدر الملاحظة إلى أن وجود حمض البروم HBrO (III) غير مؤكد.

8-7-2-1 ـ حمض البروم (I) وأملاحه

هذا الحمض ضعيف جدا إذ تبلغ قيمة ثابت تأينه 10^{-11} وتتفكك المحاليل المائية لهذا الحمض ابتداء من الدرجة 60°م ويتحرر البروم والأوكسيجين وفق التفاعل التالي :

$$2\,HBrO + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Br^- + 2\,H_3O^+ + O_2$$

$$HBrO + HBr \rightleftharpoons Br_2 + H_2O$$

يحضر محلول هذا الحمض بتمرير غاز البروم في الماء :

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO$$

ينتج عن هذا التفاعل مزيج من الحمضين HBr و HBrO ويمكن إزالة HBr وإزاحة التوازن السابق إلى اليمين باستعمال أوكسيد الزئبق ضمن المواد المتفاعلة.

$$HgO + 2\,Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HgBr_2 + 2\,HBrO$$

تحضر أملاح تحت البروميت للمعادن القلوية بتمرير غاز البروم في محاليل هيدروكسيدات هذه المعادن :

$$2\,NaOH + Br_2 \rightleftharpoons NaBr + NaBrO + H_2O$$

تتميز أملاح تحت البروميت بخواص مؤكسدة مماثلة لخواص أملاح تحت الكلوريت.

8-7-2-2 ـ حمض البروم (V) $HBrO_3$ وأملاحه

يعرف هذا الحمض في محلوله المائي بتركيز لا يزيد عن 14 % وزنا لغاية درجة الحرارة 60°م. ويمكن زيادة تركيز الحمض $HBrO_3$ إلى 50 % بتبخير المحلول تحت ضغط ضعيف. يتفكك هذا الحمض عند محاولة الحصول على محلول أعلى تركيزا أو بالتسخين.

لحمض البروم (V) سلوك مؤكسد قوي :

$$BrO_3^- + 6\ H_3O^+ + 5\ e^- \rightleftharpoons 1/2Br_2 + 9\ H_2O$$

حيث تبلغ قيمة كمون المسرى الموافق لنصف التفاعل السابق 1,52 فولط.

يحضر حمض البروم (V) بعدة طرق نذكر منها :

- تمرير غاز الكلور في ماء البروم

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6\ H_2O \rightleftharpoons 2\ HBrO_3 + 10\ HCl$$

- تأثير H_2SO_4 الممدد على برومات الباريوم :

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2\ HBrO_3$$

- تمرير غاز البروم عبر معلق مائي لبرومات الفضة :

$$5\ AgBrO_3 + 3\ Br_2 + 3\ H_2O \rightleftharpoons 5\ AgBr + 6\ HBrO_3$$

تحضر أملاح البرومات للمعادن القلوية والقلوية الترابية بتمرير غاز البروم في محلول مركز ومسخن لهيدروكسيد المعدن المقابل :

$$3\ Br_2 + 6\ OH^- \rightleftharpoons 5\ Br^- + BrO_3^- + 3\ H_2O$$

ويمكن تحضير أملاح برومات المعادن الأخرى بفعل برومات الباريوم على كربونات أو كبريتات المعدن المقابل.

إن أملاح البرومات أثبت من حمض البروم (V)، وهي تتفكك بالتسخين وتختلف نواتج التفاعل حسب التفاعل الحاصل كما يتبين من الأمثلة التالية :

$$KBrO_3 \rightleftharpoons KBr + 3/2O_2$$

$$2\ NH_4BrO_3 \rightleftharpoons N_2 + Br_2 + 4\ H_2O + O_2$$

$$2\ Mg(BrO_3)_2 \rightleftharpoons 2\ MgO + 2\ Br_2 + 5\ O_2$$

$$Cu(BrO_3)_2 \rightleftharpoons CuO + CuBr_2 + 5/2O_2$$

وتجدر الاشارة إلى أن تفكك أملاح البرومات لا يؤدي إلى تكوين أملاح فوق البرومات بأي حال.

8-7-2-3 ـ حمض البروم (VII) $HBrO_4$ وأملاحه

لقد فشلت جميع المحاولات لتحضير هذا الحمض لغاية عام 1968. وتعرف الآن عدة طرق مختلفة لتحضير هذا الحمض وأملاحه نذكر منها أكسدة أيون البرومات بالطريقة

الكهربائية أو بفعل ثنائي فلوريد الكزينون. وتعد أكسدة أيون البرومات بغاز الفلور في وسط قلوي أنجع طريقة لتحضير الحمض $HBrO_4$:

$$BrO_3^- + F_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons BrO_4^- + 2\,F^- + H_2O$$

يمكن أن يصل تركيز حمض البروم (VII) في المحاليل المائية إلى 6 مول/لتر (55 % وزنا) دون حدوث تفكك حتى بالتسخين إلى درجة الحرارة 100°م.

يتميز أيون فوق البرومات بشذوذ في سلوكه كعامل أكسدة فهو أكثر قدرة على الأكسدة من الأيونين ClO_4^- و IO_4^- كما يتبين من قيم كمونات المساري لانصاف التفاعلات من نوع :

$$XO_4^- + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons XO_3^- + 3\,H_2O$$

$E° =$ 1,23 فولط بالنسبة لـ ClO_4^- 1,76 فولط بالنسبة لـ BrO_4^- و 1,64 فولط بالنسبة لـ IO_4^-.

إلا أن خاصة الأيون BrO_4^- كمؤكسد لا تظهر في التفاعلات الكيميائية بسبب بطء التفاعل.

وأملاح فوق البرومات ثابتة نسبيا وهي تتفكك بالتسخين بدرجة حرارة تتراوح بين 200°م و 300°م.

8-7-3 ـ حموض اليود الأوكسيجينية وأملاحها

تعرف لليود ثلاثة حمضو أوكسيجينية هي :

حمض اليود (I) HIO

حمض اليود (V) HIO_3

حمض اليود (VII) HIO_4

8-7-3-1 ـ حمض اليود (I) HIO

لا يعرف هذا الحمض إلا في محاليله، وهو حمض ضعيف ($K = 10^{-11}$) إلا أن له خواص مؤكسدة قوية. يحضر حمض اليود (I) بتفاعل اليود مع الماء :

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HIO$$

ويمكن ترسيب الأيون I^- باستعمال أوكسيد الزئبق ضمن المواد المتفاعلة :

$$HgO + 2\,I_2 + H_2O \rightleftharpoons HgI_2 + 2\,HIO$$

تستحضر أملاح تحت اليوديت بالتفاعل المباشر بين اليود والمحاليل القلوية :

$$2\ KOH + I_2 \rightleftharpoons KI + KIO + H_2O$$

والمحاليل المحتوية على أيون تحت اليوديت قليلة الثبات فهي تتفكك بسهولة لتعطي الأيونين I^- و IO_3^- اللذين يتفاعلان بدورهما لترسيب اليود.

$$3\ HIO \rightleftharpoons 2\ HI + HIO_3$$

$$HI + HIO_3 \rightleftharpoons 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

8-7-3-2 ـ حمض اليود (V) HIO_3

هذا الحمض جسم صلب بلوري أبيض اللون وسهل الانحلال في الماء (310 غ في 100 غ ماء بالدرجة 16°م). يتحول حمض اليود إلى الأوكسيد I_2O_5 بالدرجة 230°م تقريبا. ولهذا يعتبر هذا الأوكسيد بلا ماء الحمض HIO_3. وهو يتفكك بدرجة حرارة 275°م :

$$2\ HIO_3 \rightleftharpoons I_2 + H_2O + 5/2O_2$$

إن حمض اليود (V) حمض قوي وله خواص مؤكسدة، ويحضر بأكسدة اليود بحمض النيتروجين (V) المركز والساخن أو بعامل مؤكسد قوي آخر كالأوزون أو H_2O_2 :

$$3\ I_2 + 10\ HNO_3 \rightleftharpoons 6\ HIO_3 + 10\ NO + 2\ H_2O$$

تحضر أملاح اليودات بعدة طرق نذكر منها : إذابة اليود في محاليل هيدروكسيدات المعادن القلوية أو القلوية الترابية المسخنة :

$$3\ I_2 + 6\ OH^- \rightleftharpoons 5\ I^- + IO_3^- + 3\ H_2O$$

أو بتفاعل أملاح الكلورات مع اليود :

$$2\ KClO_3 + I_2 \rightleftharpoons 2\ KIO_3 + Cl_2$$

أملاح اليودات أثبت من أملاح الكلورات أو البرومات ولها خواص مؤكسدة كما أنها تتفاعل بانفجار عند ملامستها للمحروقات.

ج ـ حموض اليود (VII) وأملاحها

تعرف لليود عدة حموض أوكسيجينية يكون فيها عدد أكسدة اليود VII، ويمكن اعتبار هذه الحموض كنواتج إضافة الماء بصورة تدريجية للأوكسيد I_2O_7. يعد الحمضان H_5IO_6 $(I_2O_7 + 5\ H_2O)$ و HIO_4 $(I_2O_7 + H_2O)$ من أهم حموض اليود VII.

H_5IO_6 جسم بلوري عديم اللون، ينصهر بدرجة حرارة 130°م ويتفكك بالتسخين فوق تلك الدرجة :

$$2\ H_5IO_6 \longrightarrow I_2O_5 + 5\ H_2O + O_2$$

ينحل الحمض H_5IO_6 بشكل محدود في الماء ويتفاعل معه بشكل معقد كما يتبين من المعادلات التالية :

$$H_5IO_6 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_4IO_6^- \qquad K = 10^{-3}$$

$$H_4IO_6^- \rightleftharpoons IO_4^- + 2\ H_2O \qquad K = 29$$

$$H_4IO_6^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_3IO_6^= \qquad K = 2x10^{-7}$$

ينتج من قيم ثوابت التوازنات السابقة أن الأيون IO_4^- هو الأكثر استقرارا في الماء. أما HIO_4 فهو حمض متوسط القوة ($K = 2x10^{-2}$) وله خواص مؤكسدة تفوق خواص حمض اليود (V). ويوجد في الحالة الصلبة، على شكل بلورات لا لون لها توافق الصيغة $HIO_4.2\ H_2O$. تتفكك هذه البلورات لتعطي الأوكسيجين وأوكسيد اليود (V) :

$$2\ HIO_4 \rightleftharpoons I_2O_5 + H_2O + O_2$$

يحضر كل من الحمضين H_5IO_6 و HIO_4 حسب التفاعلين التاليين :

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5\ H_2SO_4 \rightleftharpoons 5\ BaSO_4 + 2\ H_5IO_6$$

$$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HIO_4$$

ويجرى التفاعل الثاني في خلية كهربائية.

يتضح من دراسة الحموض الأوكسيجينية للهالوجينات أن أوجه التشابه في السلوك الكيميائي لهذه الحموض أقل وضوحا مما هي عليه في الحموض HX، لكن هذا التشابه يكون أوضح ما يمكن في مجموعتي الحموض HXO و HXO_3.

مسائل وتمارين

1) اذكر أدلة فيزيائية وكيميائية توضح أن الفلور أكثر العناصر كهرسلبية.

2) بين مدى اختلاف الفلور عن بقية الهالوجينات وبين أسباب ذلك.

3) فيما يلي طاقات الروابط في الهيدروجين والهالوجينات :

H_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	
435	153	242	193	150	كيلو جول/مول

أ ـ فسر التغيرات الغير منتظمة لقيم طاقات الروابط للهالوجينات.

ب ـ فسر الفارق بين طاقة الرابطة H—H وطاقات الروابط X—X للهالوجينات.

ج ـ اذكر الهالوجينات التي تتحد مباشرة مع الهيدروجين في الشروط العادية.

4) كيف تفسر بأن محلول HF في الماء حمض ضعيف ؟

5) يتأين كل من HCl، HBr و HI تماما في الماء لكن محلول HI هو الحمض الأقوى. لماذا ؟

6) ناقش الصفة الحمضية أو القاعدية حسب لويس لكل من :
ClO_3^- ، ClF_3 ، BrO_2 و IF_4.

7) فسر الفارق في قيم الزوايا التالية :

H—C—X	H—N—X	X—O—X
°120 C_2H_4	°107 NH_3	°104,5 H_2O
°114 C_2F_4	°102 NF_3	°101,5 F_2O

8) لماذا نجد من المعقول أن يتفاعل الفلور مع الهالوجينات الأخرى ؟

9) ما هي أهم استعمالات الهالوجينات ؟

10) بين حتمية تحضير الفلور بالتحليل الكهربائي لمصهور أملاحه وبصفة خاصة لـ KHF_2 الخالي من من الماء.

11) ما هي التفاعلات التي تحدث بين :

أ ـ اليود والحمض H_2SO_3

ب ـ يوديد الصوديوم و HNO_2

ج ـ اليود ومحلول هيدروكسيد الصوديوم

د ـ اليود ومحلول يوديد الصوديوم

هـ ـ اليود والحمض HNO_3 المركز

وضح السلوك الكيميائي لليود من خلال هذه التفاعلات.

12) ما هو أهم عنصر في مجموعة الهالوجينات من حيث الاستعمالات. علل !

13) اذكر أكاسيد الكلور والحموض المقابلة لها مع كتابة صيغها حسب لويس.

14) أي الحمضين أقوى كمؤكسد $HClO$ أم $HClO_4$، أيهما أقوى كحمض ؟

الفصل التاسع

الغازات النادرة

9-1 ـ مقـدمـــة

تشمل مجموعة الغازات النادرة العناصر التالية : الهليوم (He) النيون (Ne)، الأرغون (Ar)، الكريبتون (Kr)، الكزينون (Xe) والرادون (Rn).

وقد اكتشف الأرغون عام 1894 من قبل الكيميائي الانجليزي رامزي W. Ramsay الذي وجده في الهواء بعد تقطير الأوكسيجين والنيتروجين منه. وبعد أربع سنوات اكتشف رامزي الهليوم لدى تسخين أحد الفلزات المصدرة لقسيمات α . وقد تبين أن طيف هذا العنصر يطابق خطوطا معينة موجودة في طيف الشمس ومعروفة منذ عام 1868. وبعد ذلك تأكد لرامزي أن ثمة غازات نبيلة أخرى لم تكتشف تقع بين الهالوجينات والمعادن القلوية. وبالفعل فقد استطاع بالتقطير التجزيئي للأرغون المحضرمن الهواء السائل أن يفصل ويحدد هوية ثلاثة غازات نبيلة أخرى هي Ne، Kr، Xe. وأخيرا فقد درس رامزي أيضا صفات العنصر المشع من هذه المجموعة وهو الرادون.

تتميز الغازات النادرة بطبقة الكترونية خارجية مشبعة هي $1s^2$ في الهليوم ومن نوع ns^2np^6 في باقي عناصر المجموعة. واستنادا لهذه البنية الالكترونية يكون عدد الأكسدة للغازات النادرة صفرا مما ينتج عنه أن هذه الغازات جميعها توجد في الحالة الذرية، كما أنها لا تكوّن روابط مع ذرات عناصر أخرى.

نذكر من المشاهدات التجريبية الدالة على وجود الغازات النادرة في الحالة الذرية أن النسبة $\frac{C_p}{C_v}$ تساوي 1,6667 وهي مطابقة للقيمة النظرية المحسوبة من النظرية الحركية للغازات الأحادية الذرات.

يصعب تحويل الغازات النادرة إلى الحالة السائلة أو الصلبة، وهذا راجع إلى ضعف قوى التجاذب بين ذرات الغاز إذ أن هذه الذرات تكون غير قطبية بصفة دائمة وضعيفة الاستقطاب فيما بينها. ويشذ الهليوم في أنه يشكل جسما صلبا حقيقيا بفعل الضغط فقط بغض النظر عن درجة الحرارة.

يبين الجدول (9-1) أهم الثوابت الفيزيائية للغازات النادرة وتتميز هذه الغازات بدرجة غليان منخفضة جدا، كما أن لها حرارة تبخر صغيرة، لأن الفعل المتبادل بين ذرات الغاز الخامل ضعيف نظرا لاقتصاره على فعل قوى فاندر فالس. ويتناقص كمون التأين من الهليوم إلى الرادون مما يجعل الفاعلية الكيميائية لهذه الغازات تزداد مع العدد الذري. ولهذا فإنه لا تعرف أية مركبات كيميائية للهليوم والنيون والأرغون بينما يمكن للكريبتون والكزينون تشكيل بعض المركبات الثابتة مع عناصر أخرى.

الخاصة / العنصر	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
العدد الذري	2	10	18	36	54	86
الوزن الذري	4,003	20,183	39,944	83,8	131,3	222
نقطة الانصهار °م	272,1-	248,6-	189,4-	156,6-	111,5-	71-
نقطة الغليان °م	268,98-	246,03-	185,87-	152,9-	107,1-	65-
حرارة التبخر،كيلوجول/مول	0,09	1,8	6,3	9,7	13,7	18
حرارة الانصهار، كيلوجول/مول	—	0,33	1,2	1,5	2,10	3,36
طاقة التأين الأولى eV	24,58	21,56	15,76	14	12,13	10,75
نصف قطر فاندرفالس A°	1,2	1,6	1,9	2	2,2	—

الجدول (9-1)
أهم الثوابت الفيزيائية للغازات النادرة

9-2 ـ وجود الغازات النادرة في الطبيعة، استحضارها واستعمالاتها

توجد الغازات النادرة في الهواء، وتبلغ نسبها المئوية الحجمية القيم التالية :

He	Ne	Ar	Kr	Xe
$5,24.10^{-4}$	$1,82.10^{-3}$	$0,934.10^{-3}$	$1,14.10^{-4}$	$8,7.10^{-6}$

كما أنها توجد في منابع المياه المعدنية بنسب متفاوتة وكذلك في غازات البترول والغاز الطبيعي.

نلاحظ وجود الأرغون بنسبة عالية في الهواء، إذا ما قورن مع باقي غازات المجموعة ويتشكل ^{40}Ar من ^{40}K بالتقاط الكترون.

ينتج الهليوم عن تحلل العناصر المشعة إذ أن أشعة الفا هي نوى الهليوم، لكن الغاز الطبيعي هو المنبع الرئيسي لتحضير الهليوم إذ يبرد هذا الغاز إلى درجة حرارة أعلى بقليل من درجة غليان الهليوم ثم يتم عزل الغازات غير المرغوب فيها ونحصل بذلك على الهليوم بنسبة 99,9 %.

استعمل الهليوم لنفخ المناطيد وذلك لخفته وعدم قابليته للاشتعال. وهو يستعمل في عمليات اللحام بالقوس الكهربائي. يمزج الهليوم مع الأوكسيجين لاستخدامه في الطب وفي الغواصات في الأعماق الكبيرة.

يستعمل غاز الهليوم أيضا في المقاييس الحرارية نظرا لانخفاض درجة غليانه التي هي قريبة من الصفر المطلق. ويحضر كل من النيون والأرغون والكريبتون والكزينون بطريقة التقطير التجزيئي للهواء السائل. ويفصل الأرغون على الأوكسيجين بتفاعل هذا الأخير مع الهيدروجين أو بإمرار المزيج على النحاس المسخن وهو لا يتكثف خلال عملية التقطير لكنه يتجمع مع النيتروجين الذي يحول إلى سائل ثم يمتز على الفحم الخشبي أو يتحد مع المغنيزيوم أو الكالسيوم.

يعزل الكزينون والكريبتون عن الأوكسيجين باستعمال عملية امتزاز نوعية على الفحم الخشبي في درجات حرارة منخفضة نظرا لازدياد امتزاز الغازات النادرة بازدياد وزنها الذري.

ينتج الرادون عن تحلل الراديوم وإصداره أشعة ألفا.

يستعمل الأرغون في عمليات اللحام وفي العمليات التي تتطلب جوا خاملا، كما يستعمل النيون والكريبتون في المصابيح وفي الصناعة الالكترونية.

يستخدم الكزينون في مصابيح التصوير الالكتروني السريع.

3-9 ـ الخواص الكيميائية العامة للغازات النادرة

قبل عام 1962 كان يفترض عادة عدم تشكل مركبات كيميائية للغازات النادرة وهذا صحيح إذا اقتصر تعريف المركب الكيميائي على أنه مادة ثابتة يمكن عزلها، وتحتوي على روابط تساهمية أو أيونية.

عرفت للغازات النادرة، قبل هذا التاريخ، مركبات غير ثابتة مثل He—X الذي يتكون بالانفراغ الكهربائي (electrical discharge). وقد أمكن تحضير معقدات متكونة من

الكينون $C_6H_4(OH)_2$ و الغاز النادر (Xe،Kr) مثل $Xe\ 0,88\ [C_6H_4(OH)_2]_3$ و $Kr\ 0,74\ [C_6H_4(OH)_2]_3$.

ولا تعتبر هذه المعقدات مركبات كيميائية بل هي معقدات فجوية (Chlatrates). تتشكل هذه المعقدات عندما يتبلور مركب ما في بنية بلورية تتميَّز باحتوائها على فجوات قابلة لقنص ذرات أو جزيئات ذات حجم ملائم لها.

ومن الأدلة التي تبين أن هذه المعقدات ليست مركبات كيميائية نذكر :

أ ـ ينطلق الغاز الخامل عند صهرها أو إذابتها.

ب ـ امكانية قنصها لجزيئات صغيرة أخرى مثل O_2، SO_2، H_2S وغيرها.

وتجدر الاشارة إلى أن الشرط الأساسي لتكوين المعقدات الفجوية هو أن يكون حجم الجزيء المقتنص أو الذرة مناسبا لحجم الفجوة. ولهذا لا يكوّن الهليوم أو النيون معقدات فجوية مع الكينون وذلك لصغر حجميهما وقدرتهما على الانطلاق من خلال فراغات الكينون.

يمكن لذرات الغاز الخامل أن تُستقطب بفعل ثنائي قطب قوي في جزيئات أخرى، مما يؤدي إلى تشكل ثنائي قطب ضعيف مُحرَّض في ذرات الغاز نفسها. فانحلال الغازات النادرة في الماء يزداد بازدياد حجم ذرة الغاز. ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن ذرات الغاز ذات الحجم الأكبر أسهل استقطابا بفعل جزيئات الماء أو المحلات القطبية المحيطة بها. وبهذا يحلَّل تشكل بعض مشتقات الفينول مثل : $Kr\ (ph)_2$ و $Xe\ (ph)_2$ و $Rn\ (ph)_2$ (تدِل ph على جزيء فينول).

بينت تجارب بارتليت (Neil Bartlett) عام 1962 عند دراسته لتفاعل سداسي فلوريد البلاتين مع الأوكسيجين إمكانية عزل المركب $O_2^+(PtF_6)^-$.

وقد كانت هذه التجربة العامل الرئيسي الذي شجع بارتليت وزميله لوهمان (Lohman) على القيام بتجربتيهما لاستحضار $Xe\ PtF_6$ بأكسدة الكزينون بواسطة سداسي فلوريد البلاتين. ذلك أن كموني تأين O_2 و Xe متقاربان (12,2 و 12,13 الكترون فولط). وبالتالي فإنه يمكن تحضير مركب مشابه لـ $O_2^+(PtF_6)^-$ باستعمال الكزينون عوضا عن الأوكسيجين. وقد تبين بالفعل أن بخار PtF_6 الأحمر يتفاعل مباشرة مع غاز الكزينون وتتشكل مادة صلبة صفراء وضع لها بارتليت الصيغة $Xe^+(PtF_6)^-$. لكن تبين فيما بعد أن الصيغة العامة الحقيقية لهذا المركب هي أكثر تعقيدا وتكون على النحو $Xe(PtF_6)_x$ (تنحصر قيمة x بين 1 و 2).

عرفت للكزينون بعد ذلك مركبات أخرى لها الصيغ التالية : $FXe^+(PtF_6)$ و $FXe^+[Pt_2F_{11}]^-$. وبعد هذه التجربة الهامة بدأت الدراسة الكيميائية للغازات النادرة.

4-9 ـ مركبات الكزينون

بينت الدراسات أن الكزينون قادر على تشكيل مركبات يتراوح عدد الأكسدة فيها بين II+ و VIII+

يتفاعل الكزينون مباشرة مع الفلور مشكلا حسب شروط التجربة، المركبات XeF_2 و XeF_4 و XeF_6.

ينتج XeF_2 من إمرار مزيج، تكون فيه النسبة $\frac{Xe}{F} = \frac{1}{4}$ في أنبوب من النيكل بدرجة حرارة 400°م وتحت الضغط الجوي.

يحضر المركب XeF_4 بتسخين مزيج مكون من حجم واحد من الكزينون وخمسة حجوم من الفلور $\left(\frac{Xe}{F} = \frac{1}{5}\right)$ في أنبوب من النيكل بالدرجة 400°م أيضا ولكن تحت ضغط 13 جو. أما المركب XeF_6 فينتج من تفاعل الكزينون مع كمية زائدة من الفلور تحت ضغط 200 جو وبدرجة حرارة حوالي 400°م.

وتفاعلات الفلور مع الكزينون في الحالات السابقة جميعها ناشرة للحرارة.

يتضمن الجدول (9-2) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركبات الكزينون مع الفلور.

المركب / الخاصية	XeF_2	XeF_4	XeF_6
حرارة التشكل، كيلو جول/مول	85 −	230 −	335 −
طاقة الرابطة XeF، كيلو جول/مول	7 ± 127	7 ± 127	7 ± 127
نوع التهجين في الكزينون	sp^3d	sp^3d^2	sp^3d^3
بنية الجزيء	خطي	مربع	ثماني الوجوه
نقطة الانصهار، °م	129	117	46,6

الجدول (9-2)
بعض خواص مركبات الكزينون مع الفلور

يتحلل ثنائي فلوريد الكزينون XeF_2 بالماء بسرعة في وسط قاعدي :

$$XeF_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons Xe + 1/2O_2 + 2\,F^- + H_2O$$

يعتبر ثنائي فلوريد الكزينون مؤكسدا قويا فهو يحرر الكلور من HCl ويحول الأيون Ce^{3+} إلى الأيون Ce^{4+}. ويساوي كمون المسرى للزوج Xe^{2+}/Xe الموافق لنصف التفاعل :

$$XeF_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Xe + 2\,HF + 2\,H_2O$$

2,64 فولط.

يشكل XeF_2 مع خماسي فلوريد الانتيموان SbF_5 مركبات من نوع $XeF_2.nSbF_5$ حيث n تساوي : 0,5 ، 1 ، 2 ، 5 و 6.

يستعمل XeF_2 في تفاعلات إدخال الفلور في المركبات العضوية. ينحل XeF_4 في حمض فلوريد الهيدروجين وفي فلوريد اليود دون حدوث تفاعل. لكنه يتفاعل مع الماء مشكلا ثلاثي أوكسيد الكزينون XeO_3 بعد عملية تبخير المذيب :

$$3\,XeF_4 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Xe + 3/2O_2 + XeO_3 + 12\,HF$$

كما يتفاعل XeF_4 مع الهيدروجين مشكلا فلوريد الهيدروجين والكزينون :

$$XeF_4 + 2\,H_2 \rightleftharpoons Xe + 4\,HF$$

إن رباعي فلوريد الكزينون مؤكسد قوي كما يتضح من التفاعلات التالية التي يتحرر فيها الكزينون :

$$XeF_4 + 4\,KI \rightleftharpoons Xe + 2I_2 + 4\,KF$$

$$XeF_4 + Pt \rightleftharpoons Xe + PtF_4$$

$$XeF_4 + 2\,SF_4 \rightleftharpoons Xe + 2\,SF_6$$

ويشكل XeF_4 بانحلاله في خماسي فلوريد الانتيموان (SbF_5) مركبات من نوع $XeF_4.nSbF_5$ و $XeOF_4.nSbF_5$ مثل $XeF_4.SbF_5$ و $XeF_4.2\,SbF_5$ و $XeOF_4.SbF_5$ و $XeOF_4.2\,SbF_5$.

وتتشكل أجسام مشابهة بتفاعل XeF_4 مع المركبات من نوع MF_3 ، MF_4 و MF_5 حيث M معدن ما.

يتفاعل سداسي فلوريد الكزينون مع الماء مشكلا أحد المركبين التاليين $XeOF_4$ أو XeO_3 حسب كمية الماء المتفاعلة :

$$XeF_6 + H_2O \rightleftharpoons XeOF_4 + 2\ HF$$

$$XeF_6 + 3\ H_2O \rightleftharpoons XeO_3 + 6\ HF$$

ينحل XeF_6 في فلوريد الهيدروجين، ولكنه بعكس XeF_2 و XeF_4 لا يعطي محلولا ناقلا للكهرباء :

$$HF + XeF_6 \rightleftharpoons XF_5^+ + HF_2^-$$

ويمكن اختزال XeF_6 بالهيدروجين إلى كزينون و HF.

يتفاعل XeF_6 مع أملاح فلوريد المعادن القلوية ما عدا LiF :

$$MF + XeF_6 \rightleftharpoons MXeF_7$$

تتم هذه التفاعلات نتيجة قابلية XeF_6 لتثبيت ذرة فلور إضافية.

كما يتفاعل XeF_6 مع أوكسيد السيليكون حسب المعادلة التالية :

$$2\ XeF_6 + SiO_2 \rightleftharpoons 2\ XeOF_4 + SiF_4$$

ويلعب XeF_6 دور العامل المانح للقلوية في عدة تفاعلات مثل :

$$XeF_6 + PtF_5 \rightleftharpoons XeF_5^+ + PtF_6^-$$

يعرف للكزينون أوكسيدان XeO_3 و XeO_4. ينتج الأول بفعل الماء على XeF_4 أو XeF_6 ثم يفصل XeO_3 بتبخير المحلول. وينتج رباعي أوكسيد الكزينون من إضافة حمض الكبريت المركز إلى الملح Ba_2XeO_6 :

$$Ba_2XeO_6 + 2\ H_2SO_4 \rightleftharpoons XeO_4 + 2\ BaSO_4 + 2\ H_2O$$

تساوي طاقة الرابطة X—O 85 كيلو جول/مول وطولها 1,74 Å تقريبا.

XeO_3 جسم صلب أبيض لا يتبخر بسهولة وتبلغ حرارة تشكله 402 كيلو جول/مول كما أنه شديد الانفجار. ويمكن اختزال XeO_3 بالأيون I^- في وسط حمضي حسب المعادلة:

$$XeO_3 + 6\ H_3O^+ + 9\ I^- \rightleftharpoons Xe + 9\ H_2O + 3\ I_3^-$$

يتفاعل XeO_3 مع القواعد مشكلا الأيون $HXeO_4^-$ حسب المعادلة :

$$XeO_3 + OH^- \rightleftharpoons HXeO_4^-$$

ويمكن اعتبار الأيون $HXeO_4^-$ كناتج عن تفكك الحمض النظري H_2XeO_4، وتعرف لهذا الحمض أملاح مثل $Na[HXeO_4]$.

يتفاعل الملح $Na[HXeO_4]$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز مشكلا الملح Na_4XeO_6 :

$$2\ Na[HXeO_4] + 2\ NaOH \longrightarrow Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 2\ H_2O$$

كما يمكن تحضير الملح Na_4XO_6 بتفاعل سداسي فلوريد الكزينون مع محلول هيدروكسيد الصوديوم :

$$2\ XeF_6 + 4\ Na^+ + 16\ OH^- \longrightarrow Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 12F^- + 8\ H_2O$$

ويشكل سداسي فلوريد الكزينون مع Na_4XeO_6 الصلب مزيجا من XeO_3F_2 و $XeOF_4$.

أما XeO_4 فهو جسم صلب أصفر اللون بدرجات الحرارة المنخفضة، لكنه في الشروط العادية غاز منفجر.

يتفاعل الكزينون مع ثنائي فلوريد الأوكسيجين OF_2 في درجة حرارة منخفضة مشكلا $XeOF_2$. كما ينتج هذا المركب من تفاعل XeF_4 مع الماء بدرجة حرارة منخفضة.

5-9 ـ مركبات الكريبتون والرادون

يعرف للكريبتون مركب واحد بسيط في صيغته وهو ثنائي فلوريد الكريبتون KrF_2 لكنه غير ثابت إذ أن الرابطة Kr-F أضعف الروابط المعروفة بين الفلور وأي عنصر آخر (50 كيلو جول/مول تقريبا). ويحتمل أن يكون للمركب KrF_2 ميل كبير لمنح الفلور في التفاعلات العضوية.

الجزيء KrF_2 خطي، طول الرابطة Kr-F فيه 1,89 Å ويتفكك هذا المركب بدرجة الحرارة العادية.

وتعرف بعض الأملاح التي تحوي الأيون KrF^+ أو الأيون $Kr_2F_3^+$ مثل $KrFSbF_6$ و $Kr_2F_3Sb_2F_{11}$.

بعد دراسة الخواص الكيميائية للكزينون والكريبتون، يبدو من المنطقي التنبؤ بإمكانية تشكيل مركبات لعنصر الرادون إلا أن جميع نظائر هذا العنصر مشعة ولذلك لم تتم دراسة خواصها الكيميائية.

الفصل العاشر

العناصر الانتقالية
(العناصر d و f)

10-1 ـ مقـدمـــة

هي العناصر التي تحتوي في تركيبها الالكتروني في الحالة الأساسية على طبقات ثانوية d و/أو f مملوءة جزئيا (غير مشبعة) وهي تشكل ثلاث فصائل من الجدول الدوري :

أ) تشمل الفصيلة الأولى ثلاث سلاسل :

1 ـ السلسلة الأولى تمتد من السكانديوم إلى النيكل ويجري فيها إشباع الطبقة الثانوية 3d.

2 ـ السلسلة الثانية وتشمل العناصر من الايتريوم إلى البلاديوم ويجري فيها إشباع الطبقة 4d.

3 ـ السلسلة الثالثة وتبدأ بالانثانوم وتنتهي بالبلاتين ويدخل فيها الالكترون الأول الطبقة الالكترونية 4f ثم يجري إشباع الطبقة 5d.

ب) تشمل الفصيلة الثانية العناصر من الانثانوم إلى اللوتيسيوم ويتم فيها إشباع الطبقة الثانوية 4f بالتدريج وتدعى هاته الفصيلة «الانثانيدات».

ج) تبدأ الفصلية الثالثة بالاكتينيوم وتنتهي في الوقت الحاضر بالعنصر 105 ويتم في هذه الفصيلة ملء الطبقة 5f من الاكتينيوم إلى اللورنسيوم ويطلق عليها اسم فصيلة الاكتينيدات، ومن ثم يستمر امتلاء الطبقة 6d التي تشغل بالكترونين فقط في العنصر (104) وبثلاثة إلكترونات في العنصر (105).

ملاحظـات

1 ـ إذا أضفنا إلى العناصر السابقة، العناصر التي لها أيونات ذات طبقات إلكترونية d غير مشبعة فيمكننا اعتبار النحاس والفضة والذهب عناصر انتقالية أيضا.

فالترتيب الالكتروني لأيونات هذه العناصر هو كما يلي :

$[Ar]\ 3d^9$: Cu^{2+}

$[Kr]\ 4d^9$: Ag^{++}

$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^8$: Au^{3+}

ومن جهة أخرى، تشابه الخواص الكيميائية لمجموعة النحاس خواص العناصر الانتقالية، الأمر الذي يدعم اعتبار مجموعة النحاس عناصر انتقالية.

2 ـ بالرغم من وجود مجموعة الزنك في آخر السلاسل d، لا يمكن اعتبارها عناصر انتقالية حتى لو أخذنا التعريف الموسع السابق للعناصر الانتقالية وسنفسر ذلك عندما نأتي على دراسة مجموعة الزنك.

3 ـ بالرغم من التركيب الالكتروني الخارجي لكل من الانثانوم ($5d^1 6s^2$) واللوتيسيوم ($4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$) والذي يجعل تلك العناصر انتقالية فمن المستحسن، بالاعتماد على خواصها الكيميائية، دارستهما في فصيلة «الانثانيدات». وكذلك الأمر بالنسبة للاكتينيوم الذي سيدرس مع فصيلة الاكتينيدات.

العناصر الانتقالية d معادن نموذجية بخواصها الفيزيائية فهي ناقلة للحرارة والكهرباء وقابلة للسحب والطرق وتشكل اشابات فيما بينها ومع المعادن الأخرى. وتكون حجوم ذراتها (نظرا لامتلاء الأفلاك الداخلية بالالكترونات) صغيرة إذا ما قورنت مع عناصر الفصيلتين القلوية والقلوية الترابية ولذا فإن كثافتها عالية.

تتميز المعادن الانتقالية بارتفاع درجات غليانها وانصهارها. فجميعها باستثناء الفضة والانتانوم تنصهر فوق الدرجة (1000 م) (تنصهر الفضة بالدرجة 961 م). كما أن قيم كمون تأين العناصر الانتقالية وسط بين قيم كمون التأين لعناصر المجموعتين s و p الكائنتين في الدور ذاته، وهذا يجعل تلك العناصر أقل كهرإيجابية من عناصر المجموعة s.

تتمتع العناصر الانتقالية بصورة عامة بعدة درجات أكسدة ويرجع هذا إلى إمكانية نزع الالكترونات من الطبقتين الثانويتين d أو s والتي لها مستويات طاقة متقاربة. يكون عدد التكافؤ الأقصى مساويا لرقم العائلة في الجدول الدوري، أما القيمة الدنيا لهذا العدد فهي تساوي اثنين.

يمكن للعناصر الانتقالية تشكيل روابط أيونية عندما تكون هذه العناصر في أدنى درجة من الأكسدة، أما في درجات التأكسد العليا، فتكون الروابط تساهمية.

تكوِّن معظم العناصر الانتقالية أيونات ملونة ويعلل ذلك بتقارب مستويات الطاقة d و s إذ يمكن للالكترون d الانتقال من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى أعلى منه. ويكون

هذا التحول اما من d إلى s أو من nd إلى nd آخر نتيجة انقسام سويات الطاقة d تحت تأثير الحقل البلوري أو نتيجة تشكل أفلاك جزيئية رابطة أو غير رابطة. وينتقل الالكترون من سوية طاقة إلى أخرى بامتصاصه جزءا فقط من طاقة الضوء المرئي ويصبح الأيون ملونا باللون المتمم للضوء الممتص.

تتمتع العناصر الانتقالية وكذلك أيوناتها بوجه عام، بمغناطيسية طردية ويرجع ذلك إلى وجود إلكترونات عازبة في الطبقات غير المشبعة لتلك العناصر أو الأيونات.

وتتصف أيونات العناصر الانتقالية بميلها الواضح إلى تشكيل معقدات، ويعزى هذا الميل إلى وجود أفلاك شاغرة في بنيتها الالكترونية.

وسندرس فيما يلي العناصر الانتقالية كمجموعات وفق ترتيبها في الجدول الدوري.

10-2 ـ مجموعة السكانديوم

10-2-1 ـ مقـدمـــة

تضم هذه المجموعة، والتي يطلق عليها اسم مجموعة الاتربة النادرة، السكانديوم (Sc) والايتريوم (Y) واللانثانوم (La) والاكتينيوم (Ac).

وسنقتصر في هذه المجموعة على دراسة العنصرين الأولين فقط، ثم ندرس في جزء لاحق اللانثانوم ضمن مجموعة اللانثانات والاكتينيوم ضمن مجموعة الاكتينات.

تجاور هذه العناصر في الجدول الدوري مجموعة المعادن القلوية الترابية ولها التركيب الالكتروني التالي :

Sc : $[Ar]\ 3d^1\ 4s^2$

Y : $[Kr]\ 4d^1\ 5s^2$

فهي لا تختلف في هذا التركيب عن العناصر القلوية الترابية إلا بإضافة إلكترون واحد في الطبقة الثانوية nd.

ونظرا لتقارب سويات الطاقة ns و (n-1) d، يمكن فصل الالكترون (n-1) d بالسهولة نفسها التي ينفصل بها الالكترونان ns^2 ولذلك تكون هذه العناصر ثلاثية التكافؤ ويكون التركيب الالكتروني لأيوناتها موافقا للبنية الالكترونية للغاز الخامل الذي يأتي قبلها في الجدول الدوري. ويبين الجدول (10-1) أهم الخواص الفيزيائية للسكانديوم والايتريوم.

الخاصة	Sc	Y
العدد الذري	21	39
الكثافة	3,2	4,47
نقطة الانصهار °م	1539	1509
نقطة الغليان °م	2730	2927
نصف القطر الذري Å	1,62	1,80
نصف القطر الأيوني M^{3+}، Å	0,81	0,93
كمون التأين الأول eV	6,57	6,38
كمون التأين الثاني eV	12,80	12,23
كمون التأين الثالث eV	24,80	20,50
كمون المسرى M^{3+}/M، فولط	2,08	2,37-

الجدول (10-1)
أهم الخواص الفيزيائية للسكانديوم والايتريوم

تقدر وفرة السكانديوم والايتريوم في القشرة الأرضية بحوالي 5×10^{-4} % و 3×10^{-3} % وزنا على التوالي، فهما من العناصر النادرة وهما يوجدان في الطبيعة مع بعضهما، وبرفقة التيتانيوم خاصة في الخام المعروف باسم المونازيت.

يفصل السكانديوم من الأتربة النادرة باستخلاصه بمذيب انتقائي من مركبات الثيوسيانات كما يمكن الحصول عليه بالتحليل الكهربائي لثلاثي كلوريد السكانديوم.

ويحصل على الايتريوم باختزاله من أملاحه YCl_3 أو YF_3 بالكالسيوم بوجود المغنيزيوم.

لا توجد تطبيقات هامة للسكانديوم. أما الايتريوم فذو أهمية بالغة في صناعة الطائرات نظرا لخفته كما أنه يستعمل في بناء المفاعلات النووية وذلك لقلة تفاعله مع النوترونات ويستخدم أوكسيد الايتريوم في صناعة الحاسبات الالكترونية.

10-2-2 ـ المركبات الهامة للسكانديوم والايتريوم

إن عناصر هذه المجموعة معادن واضحة الصفة المعدنية، وبما أنها تأتي بعد مجموعة المعادن القلوية الترابية فإن الصفات المعدنية لمجموعة السكانديوم أضعف من الصفات المعدنية للمجموعة القلوية الترابية، حيث أن ذرات هذه العناصر أصغر من الذرات القلوية الترابية المقابلة.

يشكل السكانديوم والايتريوم بالتسخين مع الهالوجينات مركبات موافقة للصيغة MX_3 كما تعرف للسكانديوم مركبات أوكسي هالوجينية ذات الصيغة العامة ScOX والتي يمكن تحضيرها بتفاعل المعدن أو أوكسيده أو هيدروكسيداته مع الحموض الهالوجينية.

ويشكل السكانديوم بصورة عامة، معقدات مع هاليدات المعادن القلوية والامونيوم صيغتها العامة $A[ScX_4]$ أو $A_2[ScX_5]$ أو $A_3[ScX_6]$ حيث A أيون معدن قلوي أو أيون الأمونيوم و X أيون كلور أو فلور خاصة. فمع فلوريد الصوديوم مثلا يعطي المعقد $Na_3[ScF_6]$ الذي هو من نوع الكريوليت $Na[AlF_6]$.

ويتفاعل السكانديوم والايتريوم مع الأوكسيجين بالتسخين مشكلين الأوكسيدين Sc_2O_3 و Y_2O_3 اللذين لهما خواص قاعدية وينصهران بدرجة حرارة عالية.

يكون المركبان Sc_2O_3 و Y_2O_3 على شكل مسحوق أبيض وهما لا ينحلان في الماء.

وبإضافة قلوي قوي إلى أملاح السكانديوم والايتريوم يترسب $Sc(OH)_3$ و $Y(OH)_3$ اللذان يتميزان بصفة قاعدية قوية. ويعرف للسكانديوم هيدروكسيد آخر موافق للصيغة ScO(OH) والذي ينتج عن نزع جزيء ماء من الهيدروكسيد الأصلي $Sc(OH)_3$.

يتفاعل Sc_2O_3 في درجات الحرارة العالية مع بعض أكاسيد المعادن القلوية أو القلوية الترابية أو مع اللنثانوم مشكلا أملاح السكاندات مثل $LiScO_2$، $NaScO_2$، $Ca(ScO_2)_2$ و $LaScO_3$ مما يدل على أن لأوكسيد السكانديوم خواص حمضية ضعيفة. وبالفعل فإن هيدروكسيد السكانديوم يتفاعل مع NaOH المركز مشكلا $Na_3[Sc(OH)_6].2\ H_2O$.

ويمكن الحصول على أملاح السكانديوم والايتريوم (المحتوية على الأيون Sc^{3+} أو Y^{3+}) بتفاعل العنصر أو أوكسيده أو هيدروكسيده مع الحموض.

إن أملاح الكلوريد ونيترات وأستات السكانديوم والايتريوم جيدة الانحلال في الماء، في حين تكون أملاح الفلوريد والكربونات والفوسفات لهذين العنصرين صعبة الانحلال في الماء.

10-3 ـ مجموعة التيتانيوم

10-3-1 ـ مقـدمـة

تضم مجموعة التيتانيوم العناصر التالية : التيتانيوم (Ti) والزيركونيوم (Zr) والهافنيوم (Hf) والعنصر 104 الذي يسميه البعض كورشاتومنيوم بينما يسميه آخرون رذرفورديوم (Rf) ولها التوزيع الالكتروني التالي :

التيتانيوم : $[Ar]\ 3d^2\ 4s^2$

الزيركونيوم : $[Kr]\ 4d^2\ 5s^2$

الهافنيوم $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$

العنصر 104 $[Rn]\ 5f^{14}\ 6d^2\ 7s^2$

فحسب هذا التوزيع الالكتروني يكون التكافؤ النظري لهذه العناصر 1، 2، 3 أو 4 إلا أن التكافؤ (4) هو الأكثر ثباتا بالنسبة لعناصر هذه المجموعة جميعها.

ونبين في الجدول(10-2) أهم الخواص الفيزيائية لهذه العناصر.

	Ti	Zr	Hf
العدد الذري	22	40	72
الكثافة	4,5	6,4	13,3
نقطة الانصهار °م	1670	1860	2220
نقطة الغليان °م	3260	حوالي 3600	حوالي 5400
نصف القطر الذري A°	1,47	1,60	1,58
نصف القطر الأيوني M^{4+}، A°	0,68	0,87	0,81
كمون التأين الأول eV	6,82	6,84	7
كمون التأين الثاني eV	13,60	13,10	14,90
كمون التأين الثالث eV	27,50	23,0	23,30
كمون التأين الرابع eV	43,30	34,30	33,30
الكمون النظامي $M^{(IV)}/M$ (فولط)	0,89 -	1,56 -	1,70 -

الجدول (10-2)

أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة التيتانيوم

10-3-2 ـ وجودها في الطبيعة، تحضيرها واستعمالاتها

يوجد التيتانيوم في القشرة الأرضية بنسبة 0,6 % وزنا، فهو يعتبر من العناصر المتوفرة جيدا في الطبيعة ويعتبر الروتيل TiO_2 (rutile) والالمينيت $FeTiO_3$ (ilmenite) والتيتانيت $CaTiSiO_5$ (Titanite) أهم خاماته. كما يوجد التيتانيوم على شكل أوكسيد في معظم أنواع التربة ومرافقها للحديد في خاماته.

تقدر نسبة الزيركونيوم في الطبيعة بحوالي 3×10^{-2} % وزنا ويعتبر سيليكات الزيركونيوم $ZrSiO_4$ (أو الزيركون Zircon)، والبادليت ZrO_2 (baddeleyite) أهم خامات هذا العنصر.

يرافق الهافنيوم عنصر الزيركونيوم في خاماته بنسبة 1 إلى 3 % وزنا وذلك للتشابه الكيميائي الكبير لهذين العنصرين.

وبصورة عامة يصعب استخراج هذه المعادن من خاماتها.

يحصل على التيتانيوم في الحالة المعدنية الحرة بمعالجة الروتيل أو الالمينيت بالكربون والكلور حيث يتشكل الكلوريد $TiCl_4$ الذي يختزل بدوره بالمغنيزيوم أو الصوديوم المصهور (بدرجة حرارة 700°م) في جو من الأرغون، ثم ينقى التيتانيوم من شوائبه (Mg و $Mg Cl_2$) بعملية تبخير بالدرجة 1000°م.

أما الزيركونيوم فيحضر بالتحليل الكهربائي للملح المضاعف $ZrK F_5$ أو باختزال ZrO بالكالسيوم ويحضر الهافنيوم بتسخين $HfKF_5$ مع الصوديوم.

للتيتانيوم والزيركونيوم أهمية كبيرة في التعدين فهما يدخلان في تركيب العديد من الاشابات. وأن إضافة التيتانيوم إلى الفولاذ بنسبة 0,1 % تحسن نوعية الفولاذ من حيث قساوته ومرونته، ويرجع هذا التأثير إلى أن التيتانيوم يمتص جيدا النيتروجين الموجود في الفولاذ ويمنع حصول فجوات فيه. ونظرا لمتانة التيتانيوم وخفته وارتفاع درجة انصهاره ومقاومته للتآكل، فإنه يستعمل في صناعة الطائرات وفي بناء الصواريخ والسفن وفي صنع المحركات ذات الاحتراق الداخلي.

ويستخدم ثاني أوكسيد التيتانيوم TiO_2 في صناعة الدهان.

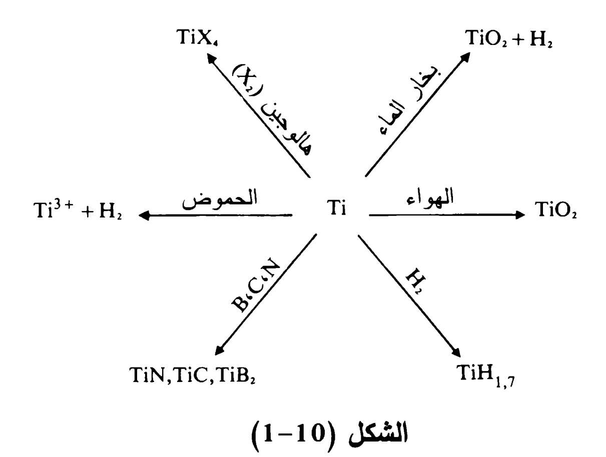
يستعمل الزيركونيوم في بناء المفاعلات النووية نظرا لارتفاع درجة انصهاره ومتانته ومقاومته للتآكل وعدم تفاعله مع النوترونات.

ويستخدم الهافينوم، بسبب ارتفاع درجة انصهاره وشدة اصداره للالكترونات في صنع مساري المصابيح الالكترونية وأشرطة التوهج وفي تركيب الاشابات (مع الحديد والنيكل) كما يستعمل أوكسيده HfO_2 لصنع زجاج ذي قرينة انكسار كبيرة.

10-3-3 ـ الخواص الكيميائية للتيتانيوم وأهم مركباته

إن درجة الأكسدة الأكثر ثباتا للتيتانيوم هي IV+ وتتأكسد المركبات التي يكون فيها التيتانيوم بدرجة الأكسدة II+ أو III+ إذ يتحول بسرعة إلى Ti^{IV} بفعل الهواء أو الماء أو مواد أخرى. ونظرا للطاقة الكبيرة اللازمة لنزع الالكترونات الأربعة $3d^2 4s^2$، لا يوجد الأيون Ti^{4+} ولكن تعرف للتيتانيوم مركبات تكون فيها درجة أكسدته IV وهي ذات طبيعة تساهمية. ولذا يشبه التيتانيوم، من حيث هذا السلوك، عناصر مجموعة الكربون.

التيتانيوم معدن خامل في درجات الحرارة العادية، لكنه شديد النشاط في الدرجات المرتفعة من الحرارة إذ يتفاعل مع العديد من العناصر والمركبات كما يبينه الشكل (1-10)



الشكل (1-10)

تفاعلات التيتانيوم مع بعض العناصر والمركبات

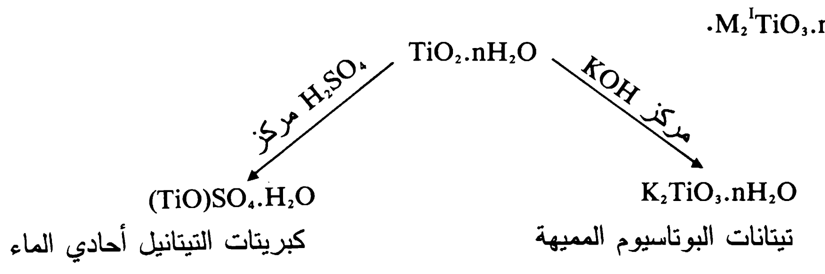
يعرف للتيتانيوم عدة أكاسيد نذكر منها خاصة TiO ، Ti_2O_3 و TiO_2 حيث يعتبر TiO_2 أهمها.

إن ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 مسحوق أبيض ضعيف الذوبان في الماء أو في الحموض والقواعد الممدة لكنه يذوب ببطء في حمض الكبريت (VI) المركز، كما يذوب بسهولة في فلوريد الهيدروجين أو الهيدروكسيدات المصهورة.

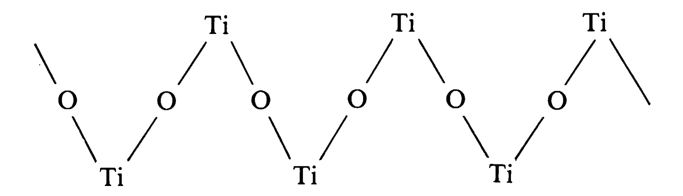
يحضر TiO_2 بالتفاعل المباشر بين المعدن والأوكسيجين في درجة حرارة عالية.

ويمكن كذلك تحضير TiO_2 بتسخين المعدن في تيار من الكلور حيث يشكل رباعي كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ الذي يتحلل بدوره في الماء ليعطي TiO_2.

لأوكسيد التيتانيوم TiO_2 خواص مذبذبة تغلب عليها الصفة الحمضية لذلك فهو يتفاعل ببطء مع الحموض ليعطي أملاح التيتانيل مثل كبريتات التيتانيل أحادي الماء $(TiO)SO_4.H_2O$ الذي يتشكل بتفاعل TiO_2 مع حمض الكبريت المركز، كما أنه يتفاعل مع محاليل القواعد المركزة مشكلا أملاح التيتانات المميهة والموافقة للصيغة العامة التالية : $M_2^ITiO_3.nH_2O$.



يبدو أن أيون التيتانيل TiO^{2+} لا يوجد على شكل أيون بسيط (أحادي الحد monomer) وقد بينت الدراسات أن أيونات TiO^{2+} تشكل في المحاليل وفي الحالة البلورية سلاسل $(TiO)_n^{2n+}$ ذات الشكل التالي :



معظم التيتانات عديمة الذوبان في الماء والقليل منها الحلول في الماء يتحلل فيه.

وبفعل القواعد على رباعي كلوريد التيتانيوم يتشكل راسب هلامي أبيض اللون يشبه في العديد من خواصه حمض السيليس $xSiO_2.4H_2O$ ولا يوافق تركيب هذا الراسب الصيغة $Ti(OH)_4$ بل الصيغة العامة $xTiO_2.yH_2O$.

وتجدر الاشارة إلى أن تفاعل التيتانيوم (IV) مع الماء الأوكسيجيني في وسط حمضي يستخدم كطريقة لونية (colorimetric method) في الكشف الكمي والكيفي عن التيتانيوم استنادا إلى تشكل الأيون المعقد $Ti(O—O)^{2+}$ ذي اللون الأصفر المميز.

يحضر أوكسيد التيتانيوم Ti_2O_3 (III) باختزال أوكسيد التيتانيوم (IV) بتيار من الهيدروجين في درجة حرارة حوالي 1000°م.

$$TiO_2 \xrightarrow[H_2]{1000°م} Ti_2O_3$$

أما أوكسيد التيتانيوم TiO (II) فيحضر بتسخين مزيج من ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 ومعدن التيتانيوم في درجة حرارة 1600°م.

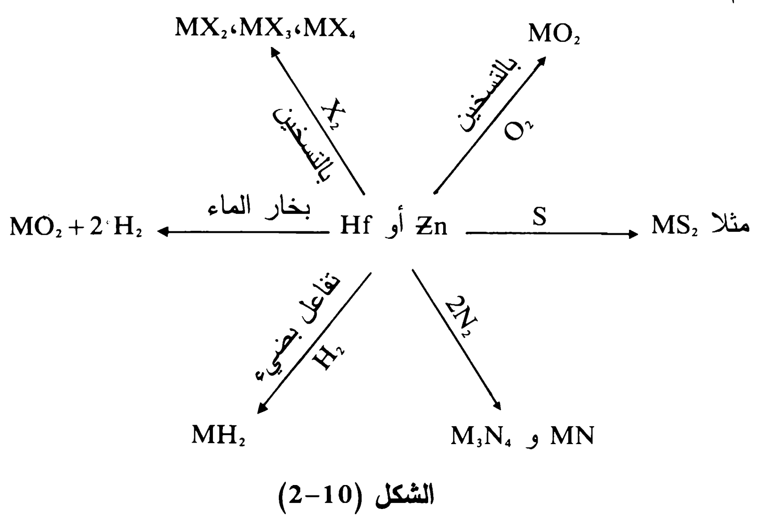
وتعرف للتيتانيوم مركبات هالوجينية عديدة مهمة لها الصيغ العامة TiX_4 ، TiX_3 و TiX_2.

ومن مركبات التيتانيوم الهامة $Ti(NO_3)_4$، وهو ملح متطاير ينصهر في الدرجة 58°م، ويتصف بأنه شديد التفاعل مع المركبات العضوية. ويعتقد أن شدة التفاعل هذه راجعة لتحرير جذر النترات $NO_3^{\cdot}$ ولذلك يمكن اعتبار $Ti(NO_3)_4$ كمركب تساندي معقد وليس ملحا عاديا.

4-3-10 ـ الخواص الكيميائية للزيركونيوم والهافنيوم وأهم مركباتهما

يتشابه الزيركونيوم والهافنيوم في خواصهما الكيميائية تشابها كبيرا وهذا راجع إلى التقارب الكبير بين قيمتي نصفي قطريهما سواء كانا في الحالة الذرية (Zr 1,45 Å ، Hf : 1,44 A°) أو على شكل أيونات (Zr^{4+} : 0,74 A° ، Hf : 0,75 A°).

يتفاعل كل من الزيركنيوم والهافنيوم مع العديد من المركبات والعناصر ويبين الشكل (5-6) أهم هذه التفاعلات :



الشكل (2-10)

تفاعلات كل من Zr و Hf مع بعض العناصر والمركبات

يحضر ZrO_2 و HfO_2 بالتفاعل المباشر بين كل من العنصرين والأوكسيجين أو بإضافة محلول قاعدي إلى محلول Zr^{4+} أو Hf^{4+} حيث يتشكل راسب أبيض اللون هلامي $ZrO_2.nH_2O$ أو $HfO_2.nH_2O$، يتحول بالتسخين إلى ZrO_2 و HfO_2 على التوالي.

يتميز كل من ZrO_2 و HfO_2 بقساوة عالية وخمول كيميائي ملحوظ وهما عديمي الذوبان في الماء وفي الحموض والقواعد الممددة. واعتمادا على هذه الخواص، يستعمل ZrO_2 خاصة في صنع الأوعية المقاومة للحرارة.

وتعرف للزيركونيوم عدة مركبات تسمى بالزيركونات لها الصيغ العامة $M_2^IZrO_3$ أو $M_4^IZrO_4$ (مثل $CaZrO_3$) والتي تعتبر كأكاسيد مضاعفة للزيركونيوم ولمعدن آخر M. كما تعرف للزيركونيوم والهافنيوم مركبات هالوجينية عديدة من النمط ZrX_4 ، ZrX_3 ، ZrX_2 وكذلك HfX_4 ، HfX_3 ، HfX_2.

10-4 ـ مجموعة الفانـاديـوم

10-4-1 ـ مقـدمـــة

تشمل هذه المجموعة الفاناديوم (V) والنيوبيوم (Nb) والتنتالوم (Ta) والعنصر 105 الذي يسمى هانيوم (Hn). يحتوي كل من الفاناديوم والتنتالوم في طبقته الالكترونية الخارجية على إلكترونين ns وثلاثة إلكترونات (n—1)d، أما النيوبيوم فتحتوي طبقته الثانوية 5s على إلكترون واحد فقط وطبقته الثانوية 4d على أربعة إلكترونات ويكون بذلك التركيب الالكتروني لتلك العناصر كالتالي :

الفاناديوم	النيوبيوم	التنتالوم
$[Ar]\ 3d^3\ 4s^2$	$[Kr]\ 4d^4\ 5s^1$	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$

فحسب هذا التوزيع الالكتروني الخارجي، يكون لهذه العناصر، نظريا، التكافؤات 2، 3، 4 أو 5 ويزداد بصورة عامة، ثبات التكافؤ الأعلى بازدياد الوزن الذري بينما يتناقص ثبات التكافؤ الأدنى حسب الترتيب نفسه.

وتتميز عناصر مجموعة الفاناديوم بالصفة المعدنية، وهي رمادية اللون، ذات بريق فضي، سهلة الطرق والسحب، وناقلة للكهرباء، كما أنها لا تتأثر بالهواء. ونورد في الجدول (10-3)أهم خواصها الفيزيائية.

الخاصـــة	V	Nb	Ta
العدد الذري	23	41	73
الكثافة	6,1	8,4	16,6
نقطة الانصهار (°م)	1920	2415	3010
نقطة الغليان (°م)	3450	4800	5400
نصف القطر الذري (A°)	1,34	1,46	1,50
نصف القطر الأيوني M^{4+} (A°)	0,61	0,69	0,60
نصف القطر الأيوني M^{5+} (A°)	0,59	0,70	0,73
كمون التأين الأول (eV)	6,74	6,88	7,89
كمون التأين الثاني (eV)	14,70	14,32	16,20
كمون التأين الثالث (eV)	29,30	25,04	22,30
كمون التأين الرابع (eV)	46,70	38,30	33,10
الناقلية الكهربائية (بالنسبة للزئبق ذي الناقلية 1)	4	5	6

الجدول (10-3)
أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الفاناديوم

10-4-2 ـ وجودها في الطبيعة، تحضيرها واستعمالاتها

مركبات الفاناديوم واسعة الانتشار في الطبيعة إلا أنها مبعثرة. تبلغ وفرة الفاناديوم في القشرة الأرضية 0,02 % وزنا، وأهم خاماته الكارنوتيت $K(UO_2)(VO_4).3/2H_2O$، والباترونيت (مزيج من كباريت الفاناديوم) والفانادينيت $Pb_2(VO_4)Cl$ كما أنه يوجد في بعض خامات الحديد وفي أنواع من البترول.

تبلغ وفرة النيوبيوم في القشرة الأرضية حوالي 0,002 % وزنا وهي حوالي عشر مرات وفرة التنتالوم. يوجد هذان العنصران مترافقين دائما وبنسب مختلفة وأهم خاماتهما هي : الكولومبيت والنيوبيت $FeNb_2O_6$ فالتنتاليت $FeTa_2O_6$. كما يعتبر اللوباريت Nb_2O_5 من خامات النيوبيوم الهامة.

نظرا لتفاعل عناصر مجموعة الفاناديوم مباشرة في الدرجات العالية من الحرارة مع الأوكسيجين والنيتروجين والكربون فلا يمكن تحضير تلك العناصر نقية بطريقة الاختزال العادية. وبدلا من ذلك فإنه يمكن الحصول على المعادن الثلاثة بالتحليل الكهربائي لأملاحها المناسبة أو بتفاعل أوكسيد المعدن M_2O_5 مع الألومينيوم بالتسخين.

$$3\ M_2O_5 + 10\ Al \longrightarrow 5\ Al_2O_3 + 6\ M$$

يحضر الفاناديوم باختزال VCl_3 بالصوديوم أو بالهيدروجين أو باختزال VCl_4 بالمغنيزيوم، كما يحصل عليه كمركب ثانوي في عملية استخلاص اليورانيوم من خام الكارنوتيت.

يعتبر الفاناديوم أهم عناصر فصيلته من حيث استعمالاته، فهو يدخل في تركيب العديد من الاشابات وخاصة الفولاذ إذ يزيد من لدونتها ومن تماسكها ومقاومتها للتآكل. يستعمل الفاناديوم في الصناعة الميكانيكية (المحركات وغيرها) وفي صنع الطائرات والمفاعلات النووية. كما يستعمل أوكسيده V_2O_5 كحفّاز في صناعة حمض الكبريت VI.

يدخل النيوبيوم في تركيب بعض الأشابات فيكسبها ارتفاعا في درجات الانصهار ومقاومة للتآكل ولفعل الحموض. وتستعمل أشابات النيوبيوم في صناعة أجهزة اللحام.

يتميز التنتالوم بالقساوة واللدونة وعدم التأثر بالمركبات الكيميائية، ولذلك فهو يستعمل في أجهزة الصناعة الكيميائية المتعرضة للتآكل.

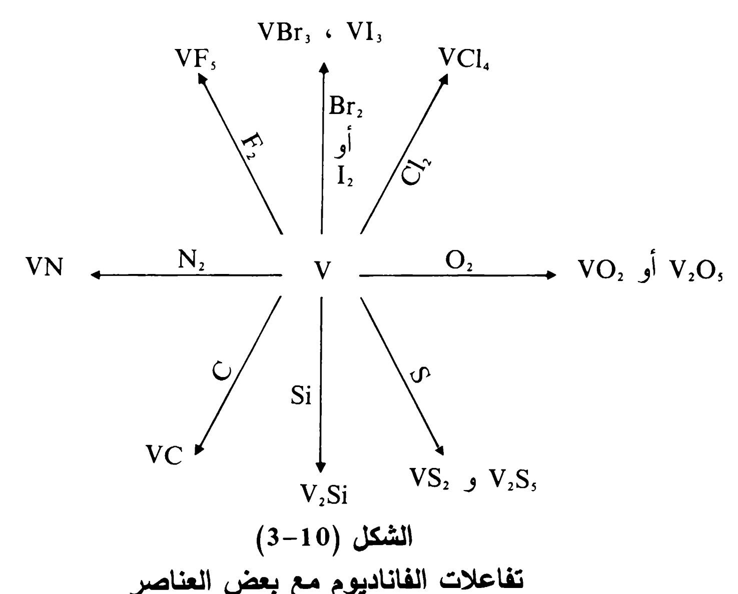
10-4-3 ـ الخواص الكيميائية للفاناديوم وأهم مركباته

يتصف الفاناديوم بمقاومته لمعظم المؤثرات الكيميائية، فهو لا ينحل إلا في الحموض المؤكسدة القوية مثل حمض النيتروجين (V) :

$$3\ V + 5\ HNO_3 \longrightarrow 3\ HVO_3 + 5\ NO + H_2O$$

ولا يتأثر بالمحاليل القلوية غير أنه يذوب ببطء في الهيدروكسيدات المصهورة.

يتحد الفاناديوم، عندما يكون على شكل مسحوق، بشدة في درجة حرارة مرتفعة مع الأوكسيجين والهالوجينات والعديد من اللامعادن ويبين الشكل (10-3) أهم هذه التفاعلات :



الشكل (10-3)

تفاعلات الفاناديوم مع بعض العناصر

ويمتص الفاناديوم الهيدروجين، بدرجة كبيرة، دون تشكيل مركبات هيدروجينية معينة.

تعرف للفانديوم عدة أكاسيد نوردها مع بعض خواصها الفيزيائية في الجدول (10-4). ويعتبر خماسي أوكسيد ثنائي الفانديوم V_2O_5 أهم هذه المركبات.

الأوكسيد	اللون	نقطة الانصهار م°	حرارة التكوين كيلوجول/مول	طريقة التحضير
VO	رمادي	يتفكك	420 –	$H_2 + V_2O_5$
V_2O_3	رمادي	1967	1238 –	$H_2 + V_2O_5$
VO_2	أزرق	1637	718 –	تفكك V_2O_5 في الدرجة 700°م
V_2O_5	برتقالي	658	1560 –	$O_2 + V$

الجدول (10-4)

أكاسيد الفاناديوم وبعض خواصها الفيزيائية

يحضر V_2O_5 بحرق مسحوق الفاناديوم في كمية زائدة من الأوكسيجين مع ملاحظة أن هذه الطريقة تؤدي إلى تشكيل أكاسيد أخرى يكون فيها الفاناديوم بدرجة أكسدة أصغر من خمسة.

يحضر V_2O_5 أيضا على شكل راسب بتأثير حمض الكبريت (VI) الممدد على محلول فانادات الأمونيوم، أو على شكل مسحوق برتقالي اللون بتسخين فانادات الأمونيوم في الهواء :

$$2\ NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2\ NH_3 + H_2O$$

يتميز V_2O_5 بصفة حمضية واضحة فهو قليل الذوبانية في الماء (7×10^{-3} غ/ل)، ويتفاعل معه مشكلا محلولا أصفر اللون ذا صفة حمضية ضعيفة. يذوب V_2O_5 بسهولة في المحاليل القاعدية مشكلا أملاح الفانادات. تكون صيغ هذه الأملاح مرتبطة بحموضة الوسط وتركيز الفاناديوم فيه.

V_2O_5 مؤكسد متوسط القوة، فعند تفاعله مع حمض HCl يتحرر الكلور، كما يمكن اختزاله بحمض H_2SO_4. تبلغ قيمة كمون المسرى للزوج VO_2^+/VO^{2+} 1 فولط :

$$VO_2^+ + 2\ H^+ + e^- \longrightarrow VO^{2+} + H_2O$$

$$Cl^- \longrightarrow 1/2Cl_2 + e^-$$

$$VO_2^+ + 2\ H^+ + Cl^- \longrightarrow VO^{2+} + 1/2Cl_2 + H_2O$$

يشكل V_2O_5 بإذابته في الماء العديد من الحموض وذلك حسب كمية الماء المتفاعلة معه :

ميتا حمض الفاناديوم $V_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\ HVO_3$

بيرو حمض الفاناديوم $V_2O_5 + 2\ H_2O \longrightarrow H_4V_2O_7$

أورتو حمض الفاناديوم $V_2O_5 + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ H_3VO_4$

وتكون الصيغة العامة لهذه الحموض $xV_2O_5.yH_2O$.

وهنالك أملاح عديدة مشتقة من هذه الحموض. وكذلك تعرف للفاناديوم عدة مركبات هالوجينية يكون فيها عدد أكسدة الفاناديوم +V، +IV، +III أو +II. ويعتبر VCl_4 و VCl_3 أهم هذه المركبات.

4-4-10 ـ النيوبيوم وأهم مركباته

النيوبيوم معدن رمادي اللون قاس نسبيا وقابل للسحب، لا يتأثر بالهواء في الشروط العادية لكنه يتأكسد بصورة سطحية بتسخينه في الأوكسيجين إلى غاية الاحمرار.

يتحد النيوبيوم مباشرة مع الكلور والكبريت والسيلينيوم، وهو لا يتأثر بالحموض باستثناء حمض فلوريد الهيدروجين كما أنه لا يتفاعل مع محاليل هيدروكسيدات المعادن القلوية ولكنه يتفاعل مع هيدروكسيدات المعادن القلوية المصهورة.

يوجد النيوبيوم في معظم مركباته بدرجة الأكسدة +V، والمركبات الحاوية على النيوبيوم بدرجة أكسدة أصغر من +V غير ثابتة.

تعرف للنيوبيوم ثلاثة أكاسيد هي NbO، NbO_2 و Nb_2O_5. ويتميز أوكسيد النيوبيوم (II) ببنية بلورية من نوع NaCl وله بريق معدني وهو ناقل جيد للكهرباء.

أما ثنائي أوكسيد النيوبيوم فهو جسم صلب أسود اللون يحضر باختزال أوكسيد النيوبيوم (V) بالهيدروجين بدرجة عالية من الحرارة.

لا يذوب NbO_2 في الماء أو الحموض لكنه يذوب في هيدروكسيدات المعادن القلوية الساخنة مع اختزال المذيب.

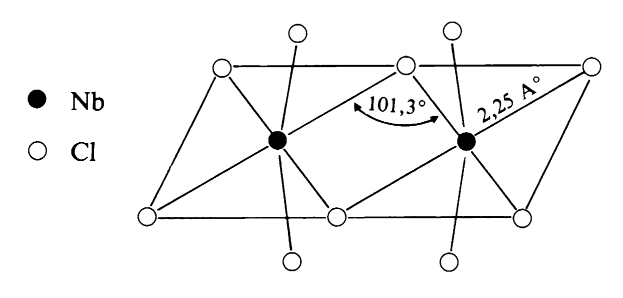
الأوكسيد Nb_2O_5 مسحوق أبيض اللون، تبلغ درجة انصهاره 1460°م وهو قليل الذوبانية في الماء. يتميز هذا الأوكسيد بخمول كيميائي نسبي وهو لا يتأثر بالحموض باستثناء الحمض HF المركز ويذوب بصهره مع الأملاح الحمضية لكبريتات المعادن القلوية (M^IHSO_4) أو مع أملاح كربونات هذه المعادن $(M_2^ICO_3)$ أو هيدروكسيداتها (M^IOH) لذا يعتبر Nb_2O_5 أوكسيدا مذبذبا تغلب عليه الصفة الحمضية.

يحضر أوكسيد النيوبيوم (V) بنزع الماء من حموض النيوبيوم أو بحرق المعدن أو مركباته مع الكربون أو الكبريت أو النيتروجين أو غيرها في كمية زائدة من الأوكسيجين. توافق الأوكسيد Nb_2O_5 أملاح تدعى أملاح النيوبات (Niobates) وهي ناتجة عن صهر الأوكسيد مع القواعد أو أملاح الكربونات :

$$Nb_2O_5 + 3\ Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\ Na_3NbO_4 + 3\ CO_2$$

وتعرف للنيوبيوم عدة مركبات هالوجينية صيغها NbX_5، NbX_4 وأخرى ذات علاقات غير قياسية الاتحاد مثل $NbI_{2,65}$.

يعتبر $NbCl_5$ أهم مركب هالوجيني للنيوبيوم وهو يذوب بدون تفكك في المذيبات العضوية العادية مثل C_2H_5OH و CCl_4. كما أنه يتفكك بالماء مشكلا حمض النيوبيوم و HCl ويبين الشكل (10-4) البنية الفراغية لهذا المركب.



الشكل (10-4)
البنية الفراغية لـ $NbCl_5$

10-5 ـ مجموعة الكروم

10-5-1 ـ مقدمـــة

تشمل هذه المجموعة العناصر التالية : الكروم، المولبدنوم والتنغستين. ويبين الجدول (10-5) رموز هذه العناصر، وأعدادها وأوزانها الذرية، وبنيتها الالكترونية.

البنية الالكترونية	الوزن الذري	العدد الذري	الرمز	العنصر
$[Ar]\ 3d^5\ 4s^1$	51,996	24	Cr	كروم
$[Kr]\ 4d_5\ 5s^1$	95,94	42	Mo	مولبدنوم
$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$	183,85	74	W	تنغستين

الجدول (10-5)
عناصر مجموعة الكروم

فهذه العناصر تأخذ نظريا حسب بنيتها الالكترونية اعداد الأكسدة من +I إلى +VI إلا أن أعداد الأكسدة المعروفة لتلك العناصر هي : II، III، VI للكروم و III، V و VI للمولبدنوم و III، IV، V و VI للتنغستين علما بأن اعداد الأكسدة هذه متفاوتة الثبات.

وإن عدد الأكسدة (I) غير معروف للعناصر الثلاثة سوى في بعض المركبات المعقدة.

إن عناصر مجموعة الكروم في الحالة الحرة المتراصة بيضاء وبراقة وهي قابلة للطرق والسحب عندما تكون نقية إلا أنها تصبح هشة وقابلة للكسر عندما تكون مختلطة ببعض الشوائب. ويعتبر الكروم أقسى المعادن كلها، أما الموليدنوم والتنفستين فهما لينان نسبيا.

تتبلور عناصر هذه الفصلية حسب النمط المكعبي المركزي. ونورد في الجدول (10-6) أهم الخواص الفيزيائية لتلك العناصر.

الخاصة	الكروم	الموليبدنوم	التنغستين
الكثافة	7,2	10,3	19,3
نقطة الانصهار (°م)	1875	2610	3410
نقطة الغليان (°م)	2672	5560	5660
نصف القطر الذري (Å)	1,27	1,39	1,39
نصف القطر الأيوني M^{3+} (Å)	0,69	–	–
نصف القطر الأيوني M^{4+} (Å)	–	0,68	0,64
نقطة القطر الأيوني M^{6+} (Å)	0,52	0,62	0,68
كمون التأين الأول (eV)	6,77	7,10	7,98
كمون التأين الثاني (eV)	16,5	16,2	17,7
كمون التأين الثالث (eV)	31,0	27,2	24,1
كمون التأين الرابع (eV)	49,1	46,4	35,4

الجدول (10-6)
أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الكروم

10-5-2 ـ وجود عناصر فصيلة الكروم في الطبيعة، تحضيرها واستعمالاتها

يشكل الكروم 0,02 % والمولبدنوم 10^{-3} % والتنغستين 7×10^{-3} % وزنا من القشرة الأرضية.

يعتبر الكروميت (Chromite) أهم خامات الكروم، وهو أوكسيد مضاعف للحديد (II) والكروم (III) : $Cr_2O_3.FeO$. أما المولبدنوم فيوجد في الطبيعة على شكل موليبدينيت MoS_2(Molybdenite)، ويستخرج التنغستين من الوولفراميت (Wolframite) $xFeWO_4.yMnWO_4$، ومن الشيليت (Schelite) $CaWO_4$. ويتطلب تحضير العناصر Cr، Mo و W استحصال الأكاسيد من خاماتها، ويتم ذلك بصهر الخامات مع كربونات الصوديوم وبإمرار تيار من الأوكسيجين وفق التفاعلات التالية :

$$4\ (Cr_2O_3.FeO) + 8\ Na_2CO_3 + 7\ O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ Na_2CrO_4 + 8\ CO_2$$

$$4\ FeWO_4 + 4\ Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 4\ Na_2WO_4 + 2\ Fe_2O_3 + 4\ CO_2$$

$$6\ MnWO_4 + 6\ Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 6\ Na_2WO_4 + 2\ Mn_3O_4 + 6\ CO_2$$

$$2\ MoS_2 + 6\ Na_2CO_3 + 9\ O_2 \longrightarrow 2\ Na_2MoO_4 + 4\ Na_2SO_4 + 6\ CO_2$$

يعالج كرومات الصوديوم Na_2CrO_4 بعد ذلك بحمض الكبريت (VI) فيتشكل ثنائي كرومات الصوديوم :

$$2\ Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7$$

ثم يحضر أوكسيد الكروم باختزال الملح $Na_2Cr_2O_7$ بالكربون :

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\ C \rightleftharpoons Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

ويستحصل على عنصر الكروم النقي باختزال الأوكسيد Cr_2O_3 بالألومينيوم في درجة عالية من الحرارة :

$$Cr_2O_3 + 2\ Al \rightleftharpoons Al_2O_3 + 2\ Cr$$

يدخل الكروم في صنع إشابات محتوية على الحديد والكربون بنسب متفاوتة وذلك باختزال الكروميت بالفحم في درجة عالية من الحرارة.

ويتم تحضير المولبدنوم والتنغستين حسب المراحل التالية :

- معالجة كل من الملحين Na_2MoO_4 و Na_2WO_4 بحمض HCl :

$$Na_2MoO_4 + 2\ HCl \rightleftharpoons H_2MoO_4 + 2\ NaCl$$

$$Na_2WO_4 + 2\ HCl \rightleftharpoons H_2WO_4 + 2\ NaCl$$

- يعزل كل من الحمضين H_2MoO_4 و H_2WO_4 الحاصلين من المحاليل ثم يحول الحمض إلى الأوكسيد (VI) بالتسخين.
- يُخْتَزَل الأوكسيد بالهيدروجين (أو الكربون) بدرجة عالية من الحرارة فيتشكل المعدنان Mo و W :

$$MoO_3 + 3\ H_2 \rightleftharpoons Mo + 3\ H_2O$$

$$WO_3 + 3\ H_2 \rightleftharpoons W + 3\ H_2O$$

تستعمل عناصر مجموعة الكروم في صنع عدة إشابات (خاصة منها الفولاذ) وفي عدة مجالات صناعية.

يحتوي الفولاذ المقاوم للتأكسد (Stainless Steel) على حوالي 12 % وزنا من الكروم مما يكسبه قساوة ومتانة عاليتين، ولذلك تستعمل هذه الاشابة في صنع العديد من أجزاء الآلات الميكانيكية.

يستعمل الخليط المكون من الفولاذ والنيكل والكروم في صنع الأسلاك المستعملة في الأفران الكهربائية. يستعمل الكروم كذلك لطلي بعض المعادن خاصة في صناعة السيارات فتكسبها مقاومة ضد التآكل، كما تستعمل أملاح الكروم (III) في صناعة الأصبغة ودباغة الجلود.

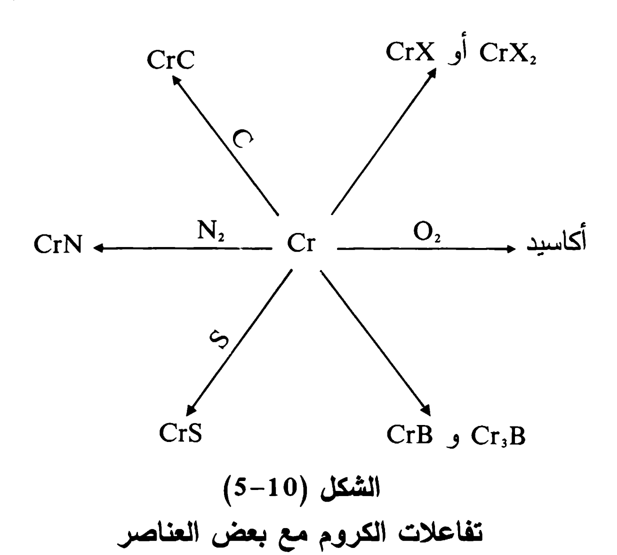
يدخل المولبدنوم لصنع فولاذ من نوع خاص يستعمل في صناعة الطائرات والسيارات والأسلحة ولصنع الأفران التي تصل إلى درجات عالية من الحرارة. ويستعمل ثنائي كبريتيد الموليدنوم MoS_2 في التشحيم.

يستعمل التنغستين خاصة في صناعة أسلاك المصابيح المتوهجة وصناعة الآلات الالكترونية وذلك راجع إلى ارتفاع درجة انصهاره وضعف تساميه. ويستعمل التنغستين للوقاية من الأشعة السينية نظرا لكثافته العالية وعدده الذري المرتفع.

10-5-3 ـ الكــروم

الكروم معدن أبيض اللون قاس وقابل للانكسار، كما أنه يتميز بخمول كيميائي واضح في درجة الحرارة العادية إذ هو لا يتأثر بالماء والهواء إلا أنه يفقد بريقه بالتسخين.

يتحد الكروم مباشرة مع الهالوجينات والكبريت والنيتروجين والكربون والسيليكون والبور وغيرها في درجات الحرارة العالية. ويلخص الشكل (10-5) أهم هذه التفاعلات :



الشكل (10-5)
تفاعلات الكروم مع بعض العناصر

وللكروم ميل كبير للتخلي عن بعض إلكتروناته الخارجية ليتحول إلى أيون موجب كما يقع هذا العنصر بين الزنك والحديد في ترتيب السلسلة الكهركيميائية لذا يذوب الكروم، إذا كان فعالا، في حمض HCl وحمض H_2SO_4 الممدد كما يمكنه إزاحة العديد من المعادن مثل النحاس والقصدير والنيكل من أملاحها غير أنه لا يتفاعل مع حمض النيتروجين (V) الممدد أو المركز، كما أنه لا يتفاعل مع الماء الملكي.

إن للكروم خاصة مميزة وهو أنه يصبح خاملا بعد غمسه في حمض مؤكسد ما (مثل حمض HNO_3) إذ ينتج عن ذلك تشكل غشاء واق ويتحول بذلك إلى آخر السلسلة الكهركيميائية وتكون كهرإيجابيته عندئذ أضعف مما هي للذهب والبلاتين.

يأخذ الكروم عدة درجات أكسدة كما ذكرنا سابقا، وهذه الدرجات هي Cr (II)، Cr (III)، Cr (IV)، Cr (V) و Cr (VI). ومركبات الكروم (II) قليلة الثبات بينما تكون درجة الأكسدة (III) هي أكثر الدرجات ثباتا وأهمية للكروم.

مركبات الكروم (IV) متوسطة الثبات إلا أنها تتحول بسهولة إلى مركبات Cr (III) بتأثير عوامل اختزال حتى الضعيفة منها مثل HI، H_2S. وهنالك أيضا بعض المركبات التي يكون فيها الكروم في الحالتين (V) و (VI). ويشكل الكروم (III) معقدات كثيرة وهي ثابتة ولا مثيل لثباتها في حالتي الموليبدنوم والتنغستين.

10-5-4 ـ مركبات الكروم الهامة

10-5-4-1 ـ الأكاسيد

يعرف للكروم عدة أكاسيد توافق اعداد أكسدته التي تتراوح بين II و VI. ويبين الجدول (10-7) صيغ أهم هذه الأكاسيد وبعض خواصها الفيزيائية، وطرق تحضيرها.

الأوكسيد	حالة الأكسدة	اللون	نقطة الانصهار، °م	حرارة التكون كيلوجول/مول	البنية	طريقة التحضير
CrO_3	VI	أحمر	190	590 –	بوليميرية	$H_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7$ مركز
CrO_2	IV	أسود	–	598 –	TiO_2	$O_2 + Cr_2O_3$ في الدرجة 250 °م
Cr_2O_3	III	أخضرداكن	2275	1140 –	Al_2O_3	$O_2 + Cr$
CrO	II	أحمر	–	–	ZnO	$H_2 + NaF + Cr_2O_3$

الجدول (10-7)
أكاسيد الكروم بعض خواصها وطرق تحضيرها

ثلاثي أوكسيد الكروم CrO_3 وأملاحه

CrO_3 جسم صلب أحمر اللون سام جدا وماص للرطوبة، ينصهر في الدرجة 190°م ويتفكك جزئيا. ويتفكك كليا في الدرجة 250°م :

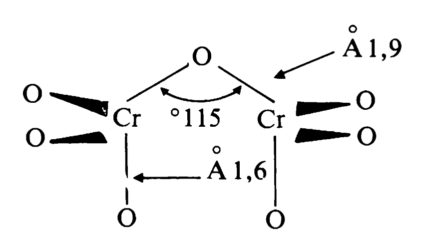
$$4\,CrO_3 \longrightarrow 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$$

يحضر CrO_3 على شكل إبر بلورية حمراء قرمزية بتفاعل H_2SO_4 المركز مع محلول مركز من كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) أو ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) حسب المعادلة التالية :

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

يتميز CrO_3 بخواص مؤكسدة قوية تعزى إلى ميله الشديد للتحول إلى أوكسيد الكروم Cr_2O_3 (III) فهو مثلا يؤكسد الكحول والعديد من المواد العضوية بصورة عامة.

يذوب CrO_3 جيدا في الماء (166 غ في 100 غ ماء) مكونا محاليل محتوية على عدة حموض أهمها H_2CrO_4 و $H_2Cr_2O_7$ التي لا تعرف إلا في محاليلها والتي تشتق منها أملاح الكرومات وثنائي الكرومات. يكون أيون الكرومات $CrO_4^{=}$ على شكل رباعي وجوه، أما بنية الأيونات متعددة الكرومات مثل $Cr_2O_7^{=}$، $Cr_3O_{10}^{=}$ و $Cr_4O_{13}^{=}$ فهي تنتج عن اتحاد الوحدات الأساسية CrO_4 التي تشترك كل اثنتين منها بذرة أوكسيجين. فمثلا يبين الشكل التالي بنية الأيون $Cr_2O_7^{=}$:



تحضر أملاح الكرومات في الصناعة من الكروميت $Fe(CrO_2)_2$ الذي يصهر مع ملح معدن قلوي بوجود أوكسيجين الهواء. فمثلا تحضَّر كرومات الصوديوم حسب التفاعل التالي:

$$2\,Fe(CrO_2)_2 + 4\,Na_2CO_3 + 7/2O_2 \longrightarrow 4\,Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4\,CO_2$$

كما تحضر هذه الأملاح أيضا بأكسدة مركبات الكروم ثلاثي التكافؤ بوجود هيدروكسيد المعدن القلوي الموافق، فيحضر كرومات البوتاسيوم مثلا حسب التفاعل :

$$2\,KCrO_2 + 3\,Br_2 + 8\,KOH \longrightarrow 2\,K_2CrO_4 + 6\,KBr + 4\,H_2O$$

يتشكل الأيون $CrO_4^=$ بإذابة CrO_3 في الماء عندما يكون pH المحلول أعلى من 6، ويكون المحلول حينئذ أصفر اللون. وعندما يتراوح pH المحلول بين 2 و 6، يتفاعل CrO_4^{2-} مع H_3O^+ مشكلا الأيون $HCrO_4^-$ الذي يتحول بدوره إلى الأيون $Cr_2O_7^=$ البرتقالي اللون، ويحدث حينئذ التوازنان التاليان :

$$CrO_4^= + H_3O^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- + H_2O \qquad K = 10^{5,9}$$

$$2\,HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^= + H_2O \qquad K = 10^{2,2}$$

وتجدر الاشارة إلى أنه بإضافة أيونات مثل Pb^{2+}، Ag^+ أو Be^{2+} إلى محلول CrO_3 في الوسط الحمضي يترسب ملح كرومات الأيون المضاف وليس ملح ثنائي الكرومات الموافق له. ويرجع هذا إلى صغر قيمة جداء انحلال (solubility product) ملح الكرومات بالمقارنة مع قيمة جداء انحلال ملح ثنائي الكرومات (يساوي جداء انحلال Ag_2CrO_4 9×10^{-12} بينما يساوي جداء انحلال $Ag_2Cr_2O_7$ 2×10^{-7}).

ويتحول الأيون $Cr_2O_7^=$ في وسط قاعدي إلى $CrO_4^=$ و $HCrO_4^-$، ثم يتفاعل $HCrO_4^-$ بدوره مع OH^- مشكلا الأيون CrO_4^{2-} :

$$Cr_2O_7^= + OH^- \rightleftharpoons HCrO_4^- + CrO_4^=$$

$$HCrO_4^- + OH^- \rightleftharpoons CrO_4^= + H_2O$$

وتجدر الاشارة إلى أن التوازنات في وسط حمضي لا تحدث إلا باستعمال HNO_3 أو $HClO_4$ إذ أنه عند استعمال HCl أو H_2SO_4 تحدث التوازنات التالية :

$$CrO_3(OH)^- + \underbrace{H_3O^+ + Cl^-} \rightleftharpoons CrO_3Cl^- + 2\,H_2O$$

$$CrO_3(OH)^- + HSO_4^- \rightleftharpoons CrO_3(OSO_3)^{2-} + H_2O$$

إن أيون ثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^=$) مؤكسد قوي في الوسط الحمضي :

$$Cr_2O_7^= + 14\,H_3O^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 21\,H_2O \quad E^\circ = 1,33 \text{ فولط}$$

أما أيون الكرومات CrO_4^{2-} فهو أقل قدرة على الأكسدة بالوسط القلوي.

$$CrO_4^= + 4\,H_2O + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5\,OH^- \quad E^\circ = -0,13 \text{ فولط}$$

تعتبر أملاح كرومات وثنائي كرومات الصوديوم والبوتاسيوم (Na_2CrO_4، K_2CrO_4، $Na_2Cr_2O_7$ و $K_2Cr_2O_7$) من أهم مركبات الكروم في الكيمياء التحليلية.

وتكون ذوبانية $K_2Cr_2O_7$ ضعيفة في الدرجة العادية من الحرارة إلا أنها تزداد بارتفاع درجة الحرارة (4,6 غ/100 غ ماء في الدرجة 0°م و 94,1 غ/100 غ ماء في الدرجة 100°م).

يستعمل المزيج المكون من $K_2Cr_2O_7$ و H_2SO_4 المركز لتنظيف الأجهزة الزجاجية المستعملة في المخابر وذلك لصفته المؤكسدة القوية.

ثلاثي أوكسيد ثنائي الكروم : Cr_2O_3

يحضر الأوكسيد Cr_2O_3 بعدة طرق منها حرق الكروم (الذي يكون على شكل مسحوق) مباشرة في الأوكسيجين أو التفكك الحراري لأوكسيد الكروم (VI) أو التفكك الحراري لثنائي كرومات الأمونيوم :

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + 4\,H_2O + N_2$$

أو التفاعل بين $K_2Cr_2O_7$ و NH_4Cl :

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4\,H_2O + 2\,KCl$$

ويحضر صناعيا، باختزال $K_2Cr_2O_7$ بالكبريت

$$K_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2O_3$$

إن Cr_2O_3 مذبذب فهو يتفاعل مع الحموض القوية مشكلا أملاح الأيون المميه $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$، ومع القواعد القوية مشكلا أملاح الكروميت التي ليس لها صيغة محددة بل تكون صيغتها المحتملة من نوع $[Cr\ (OH)_8]^{5-}$، $[Cr\ (OH)_7]^{4-}$، $[Cr\ (OH)_6]^{3-}$ و $[Cr\ (OH)_5(H_2O)]^{2-}$.

وبإضافة أيونات OH^- إلى محلول ساخن لأحد أملاح الكروم (III) يتشكل راسب هلامي أزرق مخضر هو هيدروكسيد الكروم (III) والذي يوافق الصيغة $Cr_2O_3.nH_2O$. وهو صعب الانحلال في الماء ذو خواص مذبذبة فهو ينحل في الحموض مشكلا الأيون $[Cr\ (H_2O)_6]^{3+}$ وفي القواعد المركزة مشكلا أملاح الكروميت.

10-5-4-2 ـ المركبات الهالوجينية للكروم

يعرف للكروم العديد من المركبات الهالوجينية التي يعتبر $CrCl_2$ و $CrCl_3$ أهمها.

ويذوب المركب الأول في الماء مشكلا محلولا أزرق يحتوي على الأيونات Cr^{2+} كما أنه يمتص الأمونيا الغازي مشكلا معقدا من نوع $CrCl_2.nNH_3$ (تأخذ n القيم من 1 إلى 6).

وكذلك تعرف للكروم مركبات أوكسي هالوجينية أهمها CrO_2Cl_2 الذي يحضر بتفاعل $K_2Cr_2O_7$ مع أيون الكلوريد بوجود H_2SO_4 المركز أو بتفاعل غاز HCl مع CrO_3 الجاف :

$$2\,HCl + CrO_3 \longrightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

10-5-4-3 ـ معقدات الكروم (III)

يعرف للكروم (III) عدد كبير جدا من المعقدات يكون عدد التساند للكروم في معظمها ستة تتميز هذه المعقدات في محاليلها المائية بخمول ملحوظ ويرجع هذا إلى أسباب حركية إذ أن تفاعلاتها جميعها بطيئة جدا مما يفسر إلى حد ما ثبات هذه المركبات في محاليلها أو في الحالة الصلبة.

يتشكل الأيون المعقد $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ في المحاليل المائية لأملاح الكروم (III) كما أنه يدخل في تركيب عدة أملاح معقدة مثل $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ و $[Cr_2(H_2O)_6(SO_4)_3]$. ويتصف الأيون بصفة حمضية في الماء :

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

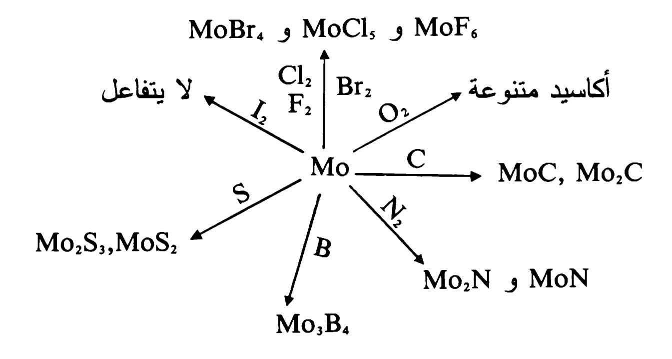
إن المعقدات النشادرية والنشادرية المختلطة من أهم معقدات الكروم. ونذكر منها على سبيل المثال المعقدات : $[Cr(Cl)_2(H_2O)_2(NH_3)_2]^+$ و $[Cr(OH)(H_2O)_3(NH_3)_2]^{2+}$.

ويعتبر الأيون $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ أبسط هذه الأيونات المعقدة.

10-5-5 ـ المولبدنـوم

عندما يكون المولبدنوم على شكل مسحوق فإنه يبدو بلون رمادي غامق، لكنه يتميز ببريق فضي في الحالة الصلبـة المعدنية وتسـاوي كثـافتـه 10,2. وهو ذو قساوة متوسطة ويمكن صقله ولحمه بدرجات عالية من الحرارة، كما أنه ناقل جيد للكهرباء (30 % من ناقلية الفضة). وبالحالة الصلبة لا يتأثر المولبدنوم بالهواء في درجة الحرارة العادية ولا يتأكسد إلاسطحيا في درجة حرارة الاحمرار.

ويبين المخطط التالي أهم تفاعلات المولبدنوم مع بعض العناصر والمركبات :



الشكل (10-6)

أهم تفاعلات المولبدنوم مع بعض العناصر والمركبات

ويتفاعل الموليبدنوم بشدة مع الحموض المددة باستثناء حمض HCl حتى المركز منه. كما يتفاعل مع HNO_3 المركز والعديد من المركبات المؤكسدة ويتشكل على سطحه غشاء واق يجعله سلبيا من الناحية الكيميائية ولهذا لا تستمر عملية الأكسدة.

لا يذوب الملبدنوم في محاليل القلويات إلا أنه يتفاعل بدرجة محدودة مع الهيدروكسيدات القلوية المصهورة ويكون التفاعل شديدا في وسط قلوي مؤكسد مثل Na_2O_2 أو مزيج من KNO_3 و NaOH.

10-5-6 ـ مركبات الموليبدنوم

10-5-6-1 ـ الأكاسيد

تعرف للموليبدنوم عدة أكاسيد هي Mo_2O_3، Mo_2O_5 و MoO_2. وأهم هذه الأكاسيد ثلاثي أوكسيد الموليبدنوم الذي هو جسم صلب أبيض بدرجة الحرارة العادية إلا أنه يتحول بالتسخين إلى اللون الأصفر. ويحضر هذا الأوكسيد بحرق المعدن مباشرة في الهواء أو بتكليس بعض مركبات الموليبدنوم (حموضه، كبريتاته).

لا يذوب MoO_3 في الماء، كما أنه لا يتفاعل مع الحموض العادية باستثناء HF و H_2SO_4 المركزين غير أنه يتفاعل مع القلويات وأملاح الكربونات القلوية مشكلا أملاح المولبدات ذات الصيغة العامة التالية $M_2^IMoO_4$.

يمكن اعتبار MoO_3 بلا ماء حمض الموليبدنوم (VI) H_2MoO_4. ويحضر هذا الحمض على شكل راسب هلامي بإضافة HNO_3 إلى محاليل أملاح المولبدات، غير أن صيغة الراسب الناتج مرتبطة بدرجة الحرارة وحموضة وسط التفاعل.

ومن أكاسيد الموليبدنوم أيضا Mo_2O_5 و MoO_2. وبانخفاض عدد الأكسدة في أكاسيد الموليبدنوم تضعف الصفة الحمضية. ومن الأكاسيد المميزة لهذا المعدن أزرق الموليبدنوم، وهو مادة غروية تستحصل باختزال المحاليل الحمضية للمولبدات أو لمعلق أوكسيد الموليبدنوم (VI) في الماء بعوامل اختزال مثل $SnCl_2$ ، SO_2 ، Zn ، N_2H_4 و H_2S. ويمكن اعتبار التفاعل الحاصل كاختزال جزئي للموليبدنوم (VI) إلى عدد أكسدة يتراوح بين 5 و 6.

الأكاسيد الحاصلة $Mo_9O_{23}.8\ H_2O$ و $Mo_4O_{11}.H_2O$ و $Mo_2O_5.H_2O$.

يستعمل تفاعل تشكل أزرق الموليبدنوم للكشف عن عنصر الموليبدنوم في المحاليل. وهو يستخدم كصباغ نظرا لسهولة امتزازه على الأنسجة النباتية والحيوانية.

ينتج برونز المُولبدنوم من اختزال مولبدات معدن قلوي ما الممزوجة بمصهور الأوكسيد MoO_3 بالطريقة الكهربائية يكون لون المادة الحاصلة أحمر أو أزرق حسب

شروط التحضير ونسبة المعدن القلوي. وصيغة البرونز الأحمر $K_{0,26}MoO_3$ وهو شبه ناقل للكهرباء.

10-5-6-2 ـ مركبات الموليبدنوم الأخرى ومعقداته

يشكل الموليبدنوم مع الكبريت عدة مركبات هي MoS_4 ، MoS_3 ، Mo_2S_5 ، MoS_2 و Mo_2S_3.

كما يشكل أيضا مع الهالوجينات مركبات عديدة أكثرها ملون وأهمها MoF_6، $MoCl_5$ و $MoCl_3$.

وتعرف أيضا للموليبدنوم معقدات عديدة يكون فيها هذا المعدن بدرجة أكسدة + V أو + VI ويرتبط مباشرة بذرة أوكسيجين واحدة على الأقل. ومثال ذلك $(MoO_2F_5)^-$ و $(MoO_2Cl_4)^{2-}$ و $[MoOF_4]^{2-}$. لكن أهم معقدات الموبلدنوم هو $(MoOCl_5)^{2-}$ الذي يستعمل في تحضير معظم مركبات الموليبدنوم (V). ويمكن عزل هذا المعقد على شكل ملح مثل $K_2(MoOCl_5)$ الذي ينتج من إضافة KCl إلى محلول $MoCl_5$ في حمض HCl المركز كما أمكن أيضا تحضير أملاح هذا الأيون المعقد بمعالجة $MoCl_5$ بكلوريد رباعي ألكيل الأمونيوم في وسط من ثنائي أوكسيد الكبريت :

$$MoCl_5 + R_4NCl \xrightarrow{SO_2} RN^+ (MoCl_4)^- + SOCl_2$$

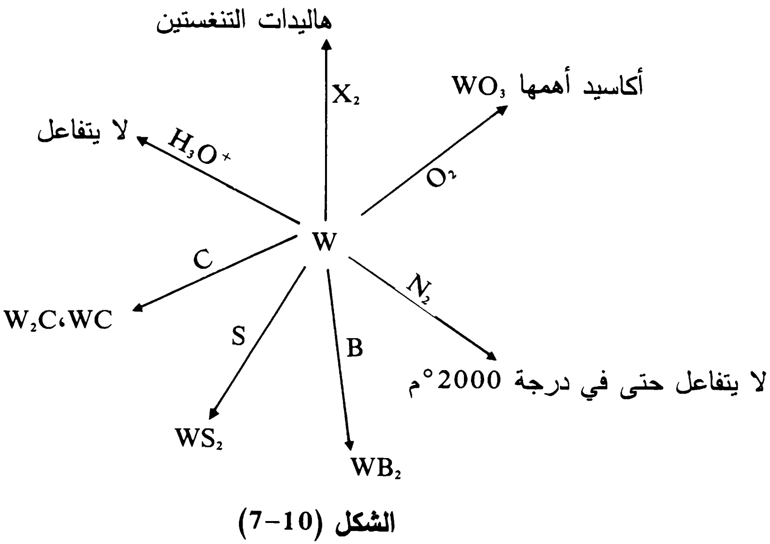
ويشكل الموليبدنوم معقدات أخرى مثل $Mo(CO)_6$ الذي يستعمل كمادة حافزة هامة و $[Mo(CN)_8]^{4-}$ وغيرها.

10-5-7 ـ التنغستين ومركباته

يكون التنغستين على شكل مسحوق بني اللون عندما يستحضر لأول مرة لكنه يتميز ببريق معدني عندما يصبح بشكل كتلة. تبلغ كثافته 19,1 وقساوته 7 وهو ناقل للكهرباء (28,3 % من ناقلية الفضة) وتزداد مقاومته الكهربائية بحوالي أربع عشرة مرة عندما يكون في درجة حرارة 2000°م.

لا يتأثر التنغستين بالهواء في درجة الحرارة العادية وعند تسخينه يتشكل الأوكسيد WO_3.

يبين الشكل (10-7) أهم تفاعلات التنغستين مع بعض العناصر والمركبات.



الشكل (10-7)
أهم تفاعلات التنغستين

يسلك التنغستين سلوك المولبدنوم نفسه من حيث تفاعلاته الكيميائية. وهو يشكل مركبات يتراوح فيها عدد أكسدته من +2 إلى +6 الذي هو الأكثر ثباتا.

تعرف للتنغستين عدة أكاسيد أهمها WO_3 و WO_2. أما الأكاسيد الأخرى، فتكون فيها نسبة العنصرين غير موافقة لأعداد تأكسده الطبيعية أي أنها أكاسيد غير قياسية الاتحاد (non Stoechiometric)مثل $WO_{2,92}$ و $WO_{2,88}$.

ينتج الأوكسيد WO_3 من حرق المعدن أو مركباته في أوكسيجين الهواء أو باحتراق حموض التنغستين.

لا يذوب هذا الأوكسيد في الماء أو في الحموض لكنه يذوب في القلويات الكاوية مشكلا أملاح التنغستات البسيطة $M_2^IWO_4$ الموافقة لحمض التنغستين (VI)· H_2WO_4 ويعتبر WO_3 بلا ماء هذا الحمض.

يؤدي تحميض المحاليل القاعدية لأملاح التنغستات البسيطة إلى ترسيب المركب $WO_3.2H_2O$ على شكل بلورات بيضاء اللون. وتجدر الاشارة إلى أن هذا المركب يختلف عن الحمض المميه $H_2WO_2.H_2O$ ويجب اعتبار الراسب الحاصل أوكسيدا مميّها وليس حمضا.

لا توجد أيونات التنغستات البسيطة WO_4^{2-} إلا في الأوساط القاعدية القويّة وعندما تزداد حموضة الوسط تميل الأيونات WO_4^{2-} إلى التكاثف فيما بينها أو مع أيونات

أوكسيجينية أخرى مثل SiO_4^{4-} و PO_4^{3-} مشكلة أيونات متعددة التنغستين مثل $HW_6O_{21}^{5-}$ و $H_{10}W_{12}O_{16}^{10-}$ وأيونات متعددة التنغستين المختلطة مثل $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ و $P_2W_{12}O_{62}^{6-}$.

وهنالك أيضا الأوكسيد WO_2 الذي يحضّر باختزال WO_3 بالهيدروجين، وبمواصلة الاختزال يمكن الحصول على المعدن. ويذوب هذا الأوكسيد في الحموض المؤكسد متحولا إلى التنغستين السداسي.

يشكل التنغستين أيضا العديد من المركبات الهالوجينية التي تتراوح صيغها بين WX_6 و WX_2. كما يشكل أيضا معقدات مثل $(WF_8)^{2-}$ و $(WF_7)^{-}$ حيث يكون W في درجة أكسدته السداسية، ومعقدات أخرى مثل $[WCl_6]^{2-}$ و $(WF_6)^{2-}$ حيث يكون W في درجة أكسدته الرباعية.

10-6 ـ مجموعة المنغنيز

10-6-1 ـ مقدمــة

تشمل مجموعة المنغنيز العناصر التالية : المنغنيز والتكنيسيوم والرينيوم. وتحتوي هذه العناصر في طبقتها الالكترونية الخارجية على سبعة إلكترونات موزعة بالشكل $nd^5(n+1)s^2$.

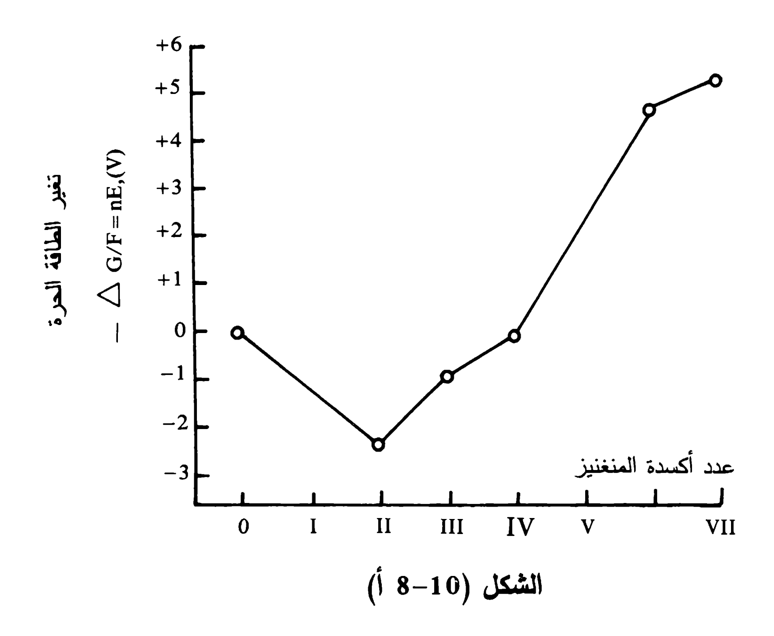
ويبين الجدول (10-8) رموز هذه العناصر وأعدادها الذرية وأوزانها الذرية.

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	التركيب الالكتروني
المنغنيز	Mn	25	54,938	[Ar] $3d^5\ 4s^2$
التكنيسيوم	Tc	43	98,91 (^{99}Tc)	[Kr] $4d^5\ 5s^2$
الرينيوم	Re	75	186,22	[Xe] $4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$

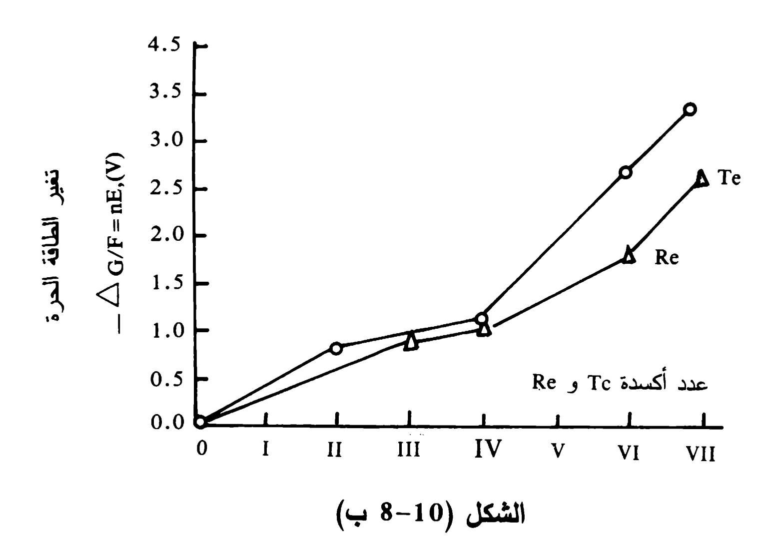
الجدول (10-8)

رموز عناصر مجموعة المنغنيز وأعدادها الذرية وأوزانها الذرية وتركيبها الالكتروني

واعتمادا على البنية الالكترونية لهذه العناصر فإن أعداد أكسدتها تتراوح بين +1 و +7. ويبين الشكلان (10-8أوب) تغيرات الطاقة الحرة والكمون النظامي كتابع لعدد أكسدة العنصر الذي يتراوح بين +1 و +7. وكما يظهر من هذين الشكلين فإن المنغنيز يكون أكثر ثباتا في الحالة +2، بينما يكون العنصران الآخران أكثر استقرارا في الحالة +7 مع استقرار نسبي في الحالة +4.



الشكل (10-8 أ)



الشكل (10-8 ب)

يشبه المنغنيز عنصري الكروم والحديد المجاورين له في الجدول الدوري إلا أن خواصه أقرب إلى الحديد منها إلى الكروم كما يشبه التكنيسيوم عنصري المولبدنوم والروثينيوم إلا أن خواصه الكيميائية لم تدرس بدقة حتى الآن ويعود ذلك إلى أن نظائره جميعها مشعة. أما الرينيوم فيشبه التنغستين والأوسميوم، ولكن لا تعرف له في الوقت الحاضر تطبيقات هامة.

يبين الجدول (10-9) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر فصيلة المنغنيز.

الخاصــة	Mn	Tc	Re
الكثافة	7,21	11,50	21,0
نقطة الانصهار (°م)	1245	2200	3180
نقطة الغليان (°م)	2150	-	≃ 5500
نصف القطر الذري (Å)	1,29	1,35	1,37
نصف القطر الأيوني (Å)، M^{2+}	0,80	-	≃ 0,70
M^{3+}	0,66	-	-
M^{7+}	0,46	-	-
كمون التأين (eV) الأول	7,44	7,28	7,88
الثاني	15,6	15,3	13,1
الثالث	33,7	29,5	26
الرابع	51,2	43	37,7
الخامس	72,4	59	51
السادس	95	76	64
السابع	119	94	79

الجدول (10-9)

أهم الخواص الفيزيائية لعناصر فصيلة المنغنيز

10-6-2 - وجودها في الطبيعة، تحضيرها واستعمالاتها

تبلغ وفرة المنغنيز في القشرة الأرضية حوالي 0,1 % وزنا وهو لا يوجد في الحالة الحرة. أهم خاماته البيرولونيت MnO_2 وعدة أكاسيد أخرى منها البراونيت $Mn_2O_3.MnSiO_3$ والمنغنيت $Mn_2O_3.H_2O$ والرودوكروزيت (Rhodochrosite) $MnCO_3$.

يحضر المنغنيز في الحالة الحرة باختزاله من أكاسيده بالألومينيوم أو بالتحليل الكهربائي لأملاحه :

$$3\ MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$$

$$3\ Mn_3O_4 + 8\ Al \longrightarrow 9\ Mn + 4\ Al_2O_3$$

يستعمل حوالي 90 % من الانتاج العالمي للمنغنيز في الصناعات التعدينية وخاصة صناعة الفولاذ، إذ يساعد المنغنيز على التخلص من الكبريت ويقوم بدور العامل المختزل في الحديد والفولاذ نظرا لضعف ذوبانية أكاسيده وكبريتيداته في الحديد المصهور.

يسهِّل المنغنيز سحب وطرق الفولاذ ويزيد من قساوته، ونظرا لتلك الخصائص تصنع اشابات حديد–منغنيز (ferromanganese)، كما يدخل المنغنيز في تحضير اشابة تعرف باسم المنغنا (mangana) : 84 % نحاس، 12 % منغنيز و 4 % نيكل، تستعمل لصنع أسلاك متميزة بعدم تغير مقاومتها مع الحرارة.

ولمركبات المنغنيز استعمالات عديدة : يستخدم MnO_2 في صناعة الزجاج (لازالة اللون الأخضر الناتج من مركبات الحديد II)، وكذلك في تركيب الدهان كمجفف إذ يسرع أكسدة بعض الزيوت في الهواء، كما يستخدم أيضا في صناعة البطاريات الجافة وفي تحضير الكلور.

يستعمل فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ كمؤكسد قوي ومطهر.

لا يوجد التكنيسيوم في الطبيعة، لكنه يحضر اصطناعيا بقذف أوكسيد المولبدنوم بالنترونات في المفاعلات النووية :

$$^{98}Mo \xrightarrow{^{1}on} {}^{99}Mo \longrightarrow {}^{99}Tc + \beta^-$$

كما ينتج هذا العنصر عن انشطار اليورانيوم U^{235}.

إن عنصر الرينيوم نادر جدا في الطبيعة إذ لا تزيد وفرته في القشرة الأرضية على 10^{-7} %، ويعتبر المولبديت الذي يحتوي على نسبة تتراوح بين 10^{-5} و 10^{-3} % منه وزنا من أهم خاماته.

يحضر الرينيوم على شكل مسحوق وذلك باختزال فوق رينات الأمونيوم NH_4ReO_4 بالهيدروجين في درجة حرارة عالية.

$$2\ NH_4ReO_4 + 4\ H_2 \longrightarrow 8\ H_2O + N_2 + 2\ Re$$

يدخل الرينيوم في تحضير عدة اشابات خاصة منها اشابات البلاتين والتنغستين والمولبدنوم التي تستعمل لصنع المساري الكهربائية والمزدوجات الحرارية.

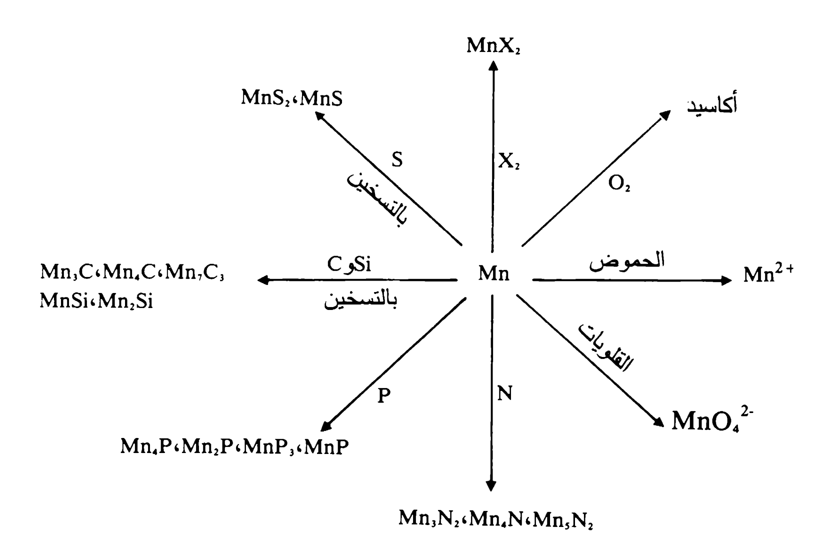
10-6-3 - المنغنيــز

المنغنيز معدن أبيض اللون ذو بريق فضي (في الحالة النقية)، يشبه الحديد بمظهره الخارجي ويصبح رمادي اللون عندما يكون ممزوجا بالحديد والكربون.

يقع المنغنيز في السلسلة الكهركيميائية (Electrochemical serie) بين المغنيزيوم والزنك لذا فمسحوقه يفكك الماء الساخن محررا الهيدروجين، كما أنه يتفاعل بشدة مع الحموض الممددة مطلقا الهيدروجين :

$$Mn + 2\ H_3O^+ \longrightarrow Mn^{++} + 2\ H_2O + H_2$$

يبين المخطط التالي أهم تفاعلات المنغنيز :



شكل (10-9)
تفاعلات المنغنيز مع بعض العناصر والمركبات

تجدر الاشارة إلى أن المنغنيز في الحالة المتراصة يشكل مع أوكسيجين الهواء غشاء رقيقا من الأوكسيد يقيه من مواصلة التأكسد حتى في درجات الحرارة العالية، إلا أنه يتأكسد بسهولة في حالة مسحوق.

10-6-4 ـ مركبات المنغنيز II

أ ـ الأوكسيد MnO

يكون MnO على شكل مسحوق أخضر يحضر باختزال أكاسيد المنغنيز العليا بالهيدروجين في درجة أعلى من 300°م أو بتكليس كربونات أو هيدروكسيد المنغنيز II في جو خال من الأوكسيجين.

ينصهر MnO في الدرجة 1785°م وتبلغ حرارة تكونه - 385 كيلو جول/مول ويتميز بصفة قاعدية.

لا يذوب MnO في الماء لكنه يذوب بسهولة في الحموض مشكلا أملاح المنغنيز(II).

ب - الهيدروكسيد $Mn(OH)_2$:

يترسب $Mn(OH)_2$ على شكل مادة بيضاء اللون بإضافة هيدروكسيدات المعادن القلوية، في جو خال من الأوكسيجين، على محاليل أملاح Mn^{2+}. يتأكسد $Mn(OH)_2$ بسرعة في الهواء ويتحول إلى $Mn(OH)_3$ البني ثم إلى $Mn(OH)_4$ الأسود :

$$2\,Mn(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Mn(OH)_4$$

$Mn(OH)_2$ قليل الذوبان في الماء لكنه يذوب في الحموض إذ أنه يتميز بصفة قاعدية.

ج - الأمـــلاح

تتشكل أملاح المنغنيز الثنائي التكافؤ بتفاعل الحموض مع Mn ، MnO ، MnO_2 أو $Mn(OH)_2$. من ذلك مثلا :

$$Mn + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2$$

$$MnO_2 + 4\,HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

$$3\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,MnSO_4 + O_2 + 2\,H_2O$$

تذوب معظم أملاح المنغنيز (II) في الماء وتكون محاليلها وردية اللون (عندما تكون مركزة) ويرجع هذا اللون إلى الأيون Mn^{2+} أو بالأحرى إلى لون الأيون المعقد $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

تكون أملاح المنغنيز II ثابتة في الحالة الجافة أو في محاليلها الحمضية.

يعتبر $MnCl_2$ أهم هاليدات المنغنيز (II)، وهو ملح ذواب في الماء يفصل من محاليله على شكل بلورات $MnCl_2.4\,H_2O$ الوردية اللون.

يترسب Mn^{2+} من محاليله بواسطة S^{2-} حيث يتشكل MnS الوردي الفاتح والذي يتأكسد في الهواء متحولا إلى اللون البني. يستعمل هذا الترسيب في التحليل الكيفي للكشف عن أيون Mn^{2+}.

ويشكل الأيون Mn^{2+} بعض المعقدات التي هي أقل ثباتا من معقدات الحديد (II) والنحاس (II).

ويرجع هذا إلى الكبر النسبي لحجم الأيون Mn^{2+}. ومن أهم هذه المعقدات $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ، $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ ، $[Mn(CN)_6]^{4-}$، التي يتضح فيها أن عدد التساند للايون Mn^{2+} هو 6.

10-6-5 ـ مركبات المنغنيز (III)

إن وجود الأيون Mn^{3+} غير مؤكد، وتكون معظم أملاح المنغنيز (III) غير ثابتة في المحاليل المائية، فهي تتحلل بالماء أو تتأكسد وتُختَزَلُ ذاتيا.

أ ـ الأوكسيد Mn_2O_3

يكون Mn_2O_3 على شكل مسحوق أسود اللون، لا بلوري ويوجد في الطبيعة في خامات اليورانيت.

يحضر Mn_2O_3 بأكسدة MnO (في الدرجة 350-450°م) أو بتفكك MnO_2 في درجة أعلى من (600°م) أو بتكليس أملاح المنغنيز (II) في تيار من الأوكسيجين بالدرجة 900°م.

يتحول Mn_2O_3 بالتسخين في الهواء في درجة حرارة تفوق 940°م إلى Mn_3O_4 (الذي هو مزيج من أوكسيد المنغنيز II وأوكسيد المنغنيز IV). وعند تسخين Mn_2O_3 في تيار من الهيدروجين، يتحول في الدرجة 230°م إلى Mn_3O_4 الذي يتفكك بدوره في درجة أعلى من 300°م إلى MnO.

يتميز Mn_3O_4 بصفة قاعدية ضعيفة جدا وهو صعب الانحلال في الماء لكنه يتفاعل ببطء مع الحموض الممددة الباردة مكونا أملاح المنغنيز (III)، كما أنه يتأثر بحمض الكبريت (VI) الساخن مشكلا كبريتات المنغنيز (II)، HCl الساخن مكونا أملاح المنغنيز (III) التي تتفكك بدورها محررة الكلور وذلك وفق التفاعلات التالية :

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + MnO_2 + H_2O$$

$$Mn_2O_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,MnCl_3 + 3\,H_2O$$

$$2\,MnCl_3 \longrightarrow 2\,MnCl_2 + Cl_2$$

لم يعزل $Mn(OH)_3$ ولكن أكسدة $Mn(OH)_2$ في الهواء تؤدي إلى تكون أوكسيد مميه $Mn_2O_3.H_2O$ يتحول إلى MnO(OH) بالتجفيف. كما يمكن الحصول على MnO(OH) بفعل الكلور على معلق $MnCO_3$ في الماء حسب التفاعل التالي :

$$3\,MnCO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2\,MnO(OH) + MnCl_2 + 3\,CO_2$$

ب ـ أملاح المنغنيز (III)

من الأملاح الثابتة، نسبيا، للمنغنيز (III) نذكر : MnF_3، $MnCl_3$، $Mn_2(SO_4)_3$، $MnPO_4$ و $Mn(CH_3COO)_3.2\,H_2O$.

يحضر MnF_3 بتفاعل MnI_2 مع الفلور في الدرجة 250°م :

$$2\,MnI_2 + 3\,F_2 \longrightarrow 2\,MnF_3 + 2\,I_2$$

أو بتفاعل الأوكسيد Mn_2O_3 مع HF :

$$Mn_2O_3 + 6\,HF \longrightarrow 2\,MnF_3 + 3\,H_2O$$

يكون MnF_3 على شكل بلورات حمراء تتفاعل مع الماء حسب المعادلة :

$$2\,MnF_3 + 2\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + MnF_2 + 4\,HF$$

يستعمل MnF_3 كعامل فلورة (fluorinating agent) وهو يشكل معقدات وأملاحا مضاعفة مثل $MnF_3.2\,(NH_4)F$ و $MnF_3.KF$ و $MnF_3.2\,KF$.

لا يمكن الحصول على $MnCl_3$ بشكل حر إذ أنـه يتفكك ابتداء من الدرجة −40°م، لكن يمكن عزل أملاح محتوية على الأيون المعقد $[MnCl_5]^{2-}$ بمعالجة محلول $MnCl_3$ في الدرجة 0°م بكلوريدات المعادن القلوية مع إشباع الوسط بكلوريد الهيدروجين.

ينتج $Mn_2(SO_4)_3$ المميه بتأثير حمض الكبريت (VI) متوسط التركيز على الأوكسيد Mn_2O_3.

يشكل $Mn_2(SO_4)_3$ ذو اللون الأخضر في الحالة اللامائية، أملاحا مضاعفة مع كبريتات المعادن القلوية مثل $Cs_2SO_4.Mn_2(SO_4)_3.24\,H_2O$ و $Cs.Mn(SO_4)_2.12\,H_2O$.

يحصل على الأيون Mn^{3+} بأكسدة محاليل Mn^{2+} كهربائيا أو بواسطة $S_2O_8^{=}$، أو باختزال محاليل أملاح فوق المنغنات (MnO_4^-) لكنه لا يمكن الحصول عليه بتركيز مرتفع إذ أنه يُختزَل بالماء، كما أنه يميل للتأكسد والاختزال الذاتيين :

$$2\,Mn^{3+} + 6\,H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+} + MnO_2 + 4\,H_3O^+$$

ويمكن الحد من حصول التفاعل السابق باستعمال كميات زائدة من أيونات Mn^{2+} و H_3O^+ وابتداء من $[H_3O^+] = 3\,M$ يصبح هذا التفاعل غير ملحوظ.

يتحلل Mn^{3+} بالماء في وسط حمضي ضعيف حسب المعادلة :

$$Mn^{3+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons [MnOH]^{2+} + H_3O^+$$

كما تصبح محاليل Mn^{3+} أكثر ثباتا بوجود أيونات تستطيع تكوين معقدات مع هذا الأيون مثل الكبريتات والأوكسالات وغيرها.

10-6-6 ـ مركبات المنغنيز (VI)

أ ـ الأوكسيد MnO_2

يكون MnO_2 على شكل مسحوق أسود وهو يوجد في الطبيعة في عدة خامات.

يحضر MnO_2 بالتفكك الحراري لنترات المنغنيز (II)

$$Mn(NO_3)_2 \longrightarrow MnO_2 + 2\ NO_2$$

أو باختزال أحد الأيونين MnO_4^- أو $MnO_4^=$ في وسط قاعدي.

يتميز MnO_3 بسلوك مذبذب، وهو قليل الذوبان في الماء ولا يتفاعل مع الحموض إلا بالتسخين وتتشكل أملاح Mn^{2+} وليس أملاح Mn^{4+} (التي تتحول إلى Mn^{2+} مرورا بـ Mn^{3+})

$$MnO_2 + 4\ HCl \longrightarrow MnCl_4 + 2\ H_2O$$

$$MnCl_4 \longrightarrow MnCl_3 + 1/2Cl_2$$

$$MnCl_3 \longrightarrow MnCl_2 + 1/2Cl_2$$

وبالاستناد إلى هذا السلوك يقوم MnO_2 بدور عامل مؤكسد في الوسط الحمضي فهو يؤكسد H_2O_2 و Cl^- و Br^- و I^- والكحول في الكيمياء العضوية :

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + 2\ H_2O + O_2$$

يتحد MnO_2 مع الأكاسيد المعدنية بالتسخين إلى درجة مرتفعة وبنسب مختلفة مشكلا أملاح المنغنيت مثل $CaMnO_3$، كما يتفاعل المزيج مصهور من MnO_2 وهيدروكسيد معدن قلوي بوجود عامل مؤكسد ويتشكل الملح الموافق لحمض المنغنيز (VI) H_2MnO_4

$$2\ MnO_2 + 4\ KOH + O_2 \xrightarrow{250°م} 2\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O$$

تتشكل الماءات $Mn(OH)_4$ والتي تكون على شكل مسحوق بني، بأكسدة أملاح المنغنيز (II) أو (III) أو باختزال MnO_4^- أو $MnO_4^=$ في وسط قاعدي.

للمركب $Mn(OH)_4$ فاعلية أكبر من فاعلية MnO_2 لذا يستعمل في صناعة الزجاج (يصبح الزجاج عديم اللون).

يستعمل MnO_2 في مجال التصوير الزيتي (كمجفف للزيوت) وفي صناعة الثقاب والبطاريات.

ب ـ أملاح المنغنيز (IV)

تعرف للمنغنيز IV بعض الأملاح نذكر منها خاصة MnF_4، $MnCl_4$ و $Mn(SO_4)_2$.

ينتج MnF_4 من التفاعل المباشر بين العناصر المكونة له. وينتج $MnCl_4$ من تفاعل MnO_2 مع HCl المركز. لكنه يتفكك فور تشكله إلى $MnCl_2$ بينما يحضر $Mn(SO_4)_2$، بأكسدة $MnSO_4$ بفوق المنغنات MnO_4^- في وسط محمّض بحمض الكبريت (VI) ويتحلل $Mn(SO_4)_2$ في الماء بسرعة مشكلا أوكسيد المنغنيز (IV).

يمكن اعتبار الأملاح الموافقة للوظيفة الحمضية للأوكسيد MnO_2 أملاحا لأحد الحمضين H_2MnO_3 أو H_4MnO_4 اللذين لم يحصل عليهما في الحالة الحرة. وتكون هذه الأملاح غير ثابتة في المحاليل ويحصل عليها بصعوبة بالطريقة الجافة.

يتفاعل $Mn(OH)_2$ مع الحمض H_4MnO_4 ويتشكل الأوكسيد الأحمر Mn_3O_4 الذي يمكن اعتباره كمنغنيت المنغنيز (II) حيث تكتب صيغته على النحو التالي : $Mn_2^{II}Mn^{IV}O_4$

$$2\ Mn(OH)_2 + H_4MnO_4 \longrightarrow Mn_2MnO_4 + 4\ H_2O$$

10-6-7 ـ مركبات المنغنيز (V)

لا تعرف مركبات للمنغنيز (V) إلا أنه أمكن الحصول على الأيون MnO_4^{3-} باختزال MnO_4^- في كمية زائدة من $S_2O_3^=$، أو بالاختزال والتأكسد الذاتي لـ MnO_2 المذاب في KOH المركز. وقد أمكن استحصال المركب البلوري الأزرق $Na_3MnO_4.10\ H_2O$ الذي لا يكون ثابتا إلا في وسط شديد القلوية وفي درجة منخفضة من الحرارة. كما يعرف للمنغنيز (V) المركب $MnOCl_3$ الأخضر اللون والذي يتفكك في درجة حرارة حوالي 0°م.

10-6-8 ـ مركبات المنغنيز (VI)

لا يعرف للمنغنيز (VI) سوى أملاح المنغنات $MnO_4^=$ الموافقة للحمض H_2MnO_4 الذي لم يعزل بعد نظرا لعدم ثباته : فهو يتكون عند تحميض محاليل أملاح المنغنات ويتفكك آنيا وفق المعادلة :

$$3\ H_2MnO_4 \longrightarrow MnO_2 + 2\ HMnO_4 + 2\ H_2O$$

وتجدر الملاحظة إلى أن الأوكسيد MnO_3، الذي يمكن اعتباره كبِلا ماء الحمض H_2MnO_4 لم يعزل هو الآخر ويشك في وجوده.

يعتبر المركبان $Na_2MnO_4.nH_2O$ و K_2MnO_4 من أهم أملاح المنغنات المعروفة وهي ناتجة من صهر MnO_2 مع هيدروكسيد المعدن القلوي في جو من الأوكسيجين.

تكون أملاح المنغنات خضراء اللون داكنة وهي تنحل جيدا في الماء ثم تتفكك فيه ببطء مشكلة أملاح فوق المنغنات ويتحول لون المحلول إلى البنفسجي :

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 4\ KOH$$

لا يكون أيون المنغنات $MnO_4^{=}$ ثابتا إلا في وسط شديد القاعدية. وبتحميض أو تعديل الوسط تتحول تلك الأيونات إلى MnO_2 و MnO_4^{-} :

$$2\ MnO_4^{=} + 4\ H_3O^+ \longrightarrow MnO_4^{-} + MnO_2 + 6\ H_2O$$

ويبلغ ثابت توازن التفاعل السابق 10^{58}.

10-6-9 - مركبات المنغنيز (VII)

ينتج الأوكسيد Mn_2O_7 من تفاعل $KMnO_4$ مع حمض الكبريت (VI) المركز بنسبة 90% :

$$2\ KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

يكون Mn_2O_7 على شكل سائل زيتي أسود مخضر ولا يكون ثابتا إلا في درجة حرارة أخفض من الصفر ويتفكك بانفجار في درجة الحرارة العادية إلى MnO_2 و O_2.

ويمكن استخلاص Mn_2O_7 من الوسط الذي يتكون فيه بواسطة رباعي كلوريد الكربون CCl_4 حيث يكون Mn_2O_7 ثابتا نسبيا.

بتفاعل الأوكسيد Mn_2O_7 مع الحمض HSO_3Cl، تتكون المركبات MnO_3Cl، $MnOCl_3$ و MnO_2Cl_2 وكلها متفجرة كما يتكون المركب MnO_3F المتفجر كذلك بتأثير HSO_3F على $KMnO_4$.

يتكون $HMnO_4$ بإذابة الأوكسيد Mn_2O_7 في الماء البارد وعندما يبلغ تركيزه في المحلول 20 % وزنا يبدأ الحمض في التفكك :

$$4\ HMnO_4 \longrightarrow 4\ MnO_2 + 3\ O_2 + 2\ H_2O$$

إن الحمض $HMnO_4$ قوي جدا إذ تبلغ درجة تأينه 93 % في المحاليل 0,1 M.

تحضر محاليل فوق المنغنات MnO_4^- بأكسدة أملاح المنغنات بالكلور أو بالطريقة الكهربائية في وسط شديد القلوية أو بأكسدة أملاح المنغنيز II بعوامل مؤكسدة قوية مثل $NaBiO_3$ أو PbO_2 في وسط حمضي (H_2SO_4 أو HNO_3) :

$$2\,Mn^{++} + 5\,PbO_2 + 4\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,MnO_4^- + 5\,Pb^{2+} + 6\,H_2O$$

تكون أملاح فوق المنغنات ومحاليلها المائية بنفسجية اللون (لون الأيون MnO_4^-) وتكون المحاليل الحمضية للأيون MnO_4^- غير ثابتة إذ تتفكك ببطء في ذلك الوسط وفق المعادلة التالية :

$$4\,MnO_4^- + 4\,H_3O^+ \longrightarrow 3\,O_2 + 6\,H_2O + 4\,MnO_2$$

يسرّع الضوء هذا التفكك الذي يصبح بطيئا في الوسط المعتدل أو ضعيف القاعدية وفي الظلام.

ولهذا يجب الاحتفاظ بمحاليل MnO_4^- المعايرة في الظلمة وفي قوارير ذات لون عاتم.

يعتبر MnO_4^- من المؤكسدات القوية وترتبط درجة أكسدة المنغنيز بعد الاختزال بنوعية الوسط :

- ففي الوسط الحمضي القوي يحصل نصف التفاعل التالي :

$$MnO_4^- + 8\,H_3O^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 12\,H_2O \qquad E° = 1{,}51 \text{ فولط}$$

وعند وجود Mn^{2+} و MnO_4^- في المحلول نفسه يحصل التفاعل التالي :

$$2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 6\,H_2O \longrightarrow 5\,MnO_2 + 4\,H_3O^+$$

- أما إذا كان الوسط معتدلا أو ضعيف القلوية، فيتحول MnO_4^- إلى MnO_2 وفقا لنصف التفاعل التالي :

$$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e^- \longrightarrow \underset{\downarrow}{\underline{MnO_2}} + 4\,OH^- \qquad E° = 1{,}23 \text{ فولط}$$

- وعندما يكون الوسط شديد القاعدية يتحول MnO_4^- إلى MnO_4^{2-} مع تحرُّر الأوكسيجين :

$$4\,MnO_4^- + 4\,OH^- \longrightarrow 4\,MnO_4^{=} + O_2 + 2\,H_2O$$

يعد $KMnO_4$ أهم أملاح المنغنيز (VII) وهو يحضر في الصناعة بالتحليل الكهربائي لمحاليل منغنات البوتاسيوم المركزة وكذلك بأكسدة K_2MnO_4 بالكلور أو بثنائي أوكسيد الكربون :

$$K_2MnO_4 + 1/2Cl_2 \longrightarrow KMnO_4 + KCl$$

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,K_2CO_3 + 2\,KMnO_4 + MnO_2.nH_2O$$

إن $KMnO_4$ متوسط الانحلال في الماء ويزداد هذا الانحلال بارتفاع درجة الحرارة كما أنه يتفكك بالتسخين في الدرجة 240°م :

$$2\,KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_2 + MnO_2 + O_2$$

يستعمل $KMnO_4$ كثيرا في المعايرة الحجمية بطريقة الاختزال والأكسدة، من ذلك مثلا :

$$2\,KMnO_4 + 10\,KI + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 5\,I_2 + 8\,H_2O$$

$$2KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$$

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 5\,O_2 + 8\,H_2O$$

كما يستعمل أيضا كمادة للتعقيم على شكل محلول مائي (4 %).

10-6-10 ـ التكنيسيوم والرينيوم

يتشابه التكنيسيوم والرينيوم من حيث سلوكهما الكيميائي ويختلفان عن المنغنيز بالنسبة لدرجات أكسدتهما إذ هما ثابتان في عدد الأكسدة (VII) وأيضا في الحالة (IV) بالنسبة للتكنيسيوم و (III) و (IV) بالنسبة للرينيوم. أما في الحالتين (V) و (VI) فهما غير ثابتين وكذلك في الحالة (II) على عكس ما رأيناه عند دراسة المنغنيز.

يتميز العنصران كذلك بنشاط كيميائي ضعيف بالمقارنة مع نشاط المنغنيز ولا تعرف لهما أيونات موجبة M^{2+} في المحاليل كما أن الأيونات TcO_4^- و ReO_4^- أقل قدرة على الأكسدة من الأيون MnO_4^-.

1-10-6-10 ـ التكنيسيوم

هو أول عنصر اصطنعه الانسان ولم يكن معروفا من قبل. وقد تم ذلك عام 1937 بقذف المولبدنوم بالنترونات المسرّعة.

يتبلور التكنيسيوم في النظام السداسي المتراص ويعرف له ثلاث وعشرون نظيرا تتراوح أعدادها الكتلية من 92 إلى 107.

لا يذوب التكنيسيوم في حمض كلوريد الهيدروجين لكنه يذوب في حمض النيتروجين (V)، وفي الماء الملكي مشكلا TcO_4^- وهو يحترق في الأوكسيجين مكونا أوكسيدا طيارا أصفر اللون Tc_2O_7 وكذلك الأوكسيد TcO_2.

لا يتفكك الأوكسيد Tc_2O_7 بالتسخين على عكس ما رأيناه بالنسبة للأوكسيد Mn_2O_7. ويذوب الأوكسيد Tc_2O_7 في الماء مشكلا محلولا حمضيا قويا عديم اللون $HTcO_4$ يمكن فصله على شكل بلورات حمراء بالتبخير.

توافق الحمض $HTcO_4$ أملاح التكنات M^ITcO_4 مثل NH_4TcO_4 وهو عديم اللون ولا يمتص الرطوبة في حالته النقية.

تكون أملاح التكنات، بصورة عامة، قابلة للذوبان في الماء، فمثلا تبلغ ذوبانية $KTcO_4$ 126 غ في لتر ماء بالدرجة 20°م.

ويختزل الأيون TcO_4^- في الوسط الحمضي حتى المعدن الحر بواسطة المعادن التالية : Mg، Zn، Fe، Ni، Sn، Pb، Cu.

$$TcO_4^- + 8\,H_3O^+ + 7\,e^- \rightleftharpoons Tc + 12\,H_2O \quad E° = 0{,}47 \text{ فولط}$$

ويختزل TcO_4^- في الوسط الحمضي القوي (HCl، HBr و HI).

10-6-10-2 ـ الرينيوم

يشبه الرينيوم البلاتين في مظهره الخارجي وله بريق فضي ويأتي بعد البلاتين والايريديوم والأوسميوم بكثافته (21).

الرينيوم النقي قابل للسحب والطرق، ويتبلور وفق النظام السداسي المتراص وهو أضعف نشاطا من المنغنيز، ويتفاعل بالتسخين مع الأوكسيجين والكبريت والهالوجينات لكنه لا يتحد مباشرة مع النيتروجين.

تعرف للرينيوم عدة أكاسيد هي ReO_2 ، ReO_3 ، ReO_5 و Re_2O_5 الذي يعتبر أهمها. وهذا الأوكسيد مؤكسد قوي جدا ويشتعل الايثر والكحول بمجر تماسهما معه.

يذوب Re_2O_7 جيدا في الماء مشكلا حمض الرينيوم (VII) $HReO_4$ بتبخير المحلول، تتكون بلورات صفراء فاتحة لا توافق الصيغة $HReO_4$ بل الصيغة $Re_2O_7(H_2O)_2$ التي يمكن كتابتها على النحو التالي : $O_3Re—O—ReO_3(H_2O)_2$.

توافق الحمض $HReO_4$ أملاح فوق الرينات M^IReO_3 (مثل $KReO_4$) وهي ثابتة بفعل الحرارة، وتتسامى بدون تفكك، وتنحل جيدا في الماء.

إن الأيون ReO_4^- أقل قدرة على الأكسدة من MnO_4^-، كما أنه ثابت، نسبيا، في وسط متوسط القاعدية ولكنه يتحول إلى ReO_5^{3-} في وسط شديد القاعدية :

$$ReO_4H + 3\,KOH \longrightarrow K_3ReO_5 + 2\,H_2O$$

$$Ba(ReO_4)_2 + 2\,Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba_3(ReO_5)_2 + 2\,H_2O$$

10-7 ـ مجموعة الحديد

10-7-1 ـ مقدمـة عن المجموعة (VIII)

تختلف المجموعة (VIII) في الجدول الدوري عن المجموعات الأخرى : فهي تصنّف في ثلاث ثلاثيات أفقية ويرجع هذا التصنيف إلى أن التشابه الأفقي في السلوك الكيميائي أكثر وضوحا من التشابه العمودي المعتاد. لذلك سندرس الثلاثية الأولى المتكونة من الحديد والكوبالت والنيكل والتي تعرف بثلاثية الحديد على حدة ثم نتطرق إلى دراسة بقية عناصر المجموعة على شكل سلسلتين Ru ، Rh و Pd ثم Os ، Ir و Pt التي تتشابه مع بعضها في الخواص والتي تكون فصيلة المعادن البلاتينية.

يبين الجدول (10-10) رموز هذه العناصر، أعدادها الذرية، أوزانها الذرية وتركيبها الالكتروني.

المعدن	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	التركيب الالكتروني
الحديد	Fe	26	55,847	$[Ar]\ 3d^6\ 4s^2$
الكوبلت	Co	27	58,933	$[Ar]\ 3d^7\ 4s^2$
النيكل	Ni	28	58,871	$[Ar]\ 3d^8\ 4s^2$
الروثيوم	Ru	44	101,07	$[Kr]\ 4d^7\ 5s^1$
الروديوم	Rh	45	102,90	$[Kr]\ 4d^8\ 5s^1$
البلاديوم	Pd	46	106,40	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^0$
الأوسميوم	Os	76	190,20	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$
الايريديوم	Ir	77	192,22	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$
البلاتين	Pt	78	195,09	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^9\ 6s^2$

الجدول (10-10)
مجموعة الحديد والمعادن البلاتينية

ويبين الجدول (10-11) مختلف التكافؤات لعناصر المجموعة (VIII).

تتميز عناصر هذه المجموعة بخواص معدنية ولها نقاط انصهار وغليان عالية كما أن لها حجوما ذرية صغيرة (حوالي 1/7 حجم ذرة البوتاسيوم).

Fe	Co	Ni
II III (VI)	II III	II (IV)
Ru	**Rh**	**Pd**
(II) (III) IV VI (VII) (VIII)	(I) II III IV	II IV
Os	**Ir**	**Pt**
IV VI VIII	III IV	II IV (VI)

الجدول (10-11)
تكافؤات عناصر المجموعة VIII

ولعناصر الفصيلة ميل إلى تشكيل مركبات لمختلف التكافؤات الواردة في الجدول (10-11) كما أنها تميل إلى تشكيل معقدات متنوعة، خاصة مع NH_3، CN^-، CO و NO. وتكون معظم مركباتها ملونة كما أنها تمتص الهيدروجين فتحوله إلى هيدروجين ذري نشيط لذا فهي تتمتع بأهمية كبيرة في حفز تفاعلات الهدرجة وعدة تفاعلاة أخرى. وتتصف أكاسيد وهيدروكسيدات عناصر هذه المجموعة بأنها منبذبة ضعيفة الخواص القاعدية أو الحمضية.

يتناقص ميل العناصر إلى التفاعل مع الأوكسيجين من اليسار إلى اليمين في كل ثلاثية منها، بينما تزداد شدة التفاعل مع الكبريت حسب الترتيب نفسه.

تتشابه عناصر فصيلة الحديد في معظم صفاتها الفيزيائية : أ ـ تكون كل هذه العناصر متراصة في الحالة المعدنية، ولها بريق معدني رمادي في حالة الحديد والكوبلت وفضي في حالة النيكل، كما أنها متقاربة في كثافتها ودرجات انصهارها ودرجات غليانها وانصاف أقطارها الذرية والأيونية.

ويبين الجدول (6-30) أهم الصفات الفيزيائية لعناصر ثلاثية الحديد.

العنصر / الخاصة		الحديـد	الكوبالت	النيكل
الكثافة		7,87	8,90	8,91
نقطة الانصهار (°م)		1535	1493	1453
نقطة الغليان (°م)		2750	2900	2730
نصف القطر الذري (A°)		1,26	1,25	1,24
نصف القطر الأيوني	M^{2+}	0,76	0,78	0,78
(A°)	M^{3+}	0,64	0,63	0,62
كمون المسري (فولط)	M^{2+}/M	-0,44	-0,28	-0,25
	M^{3+}/M^{2+}	0,77	1,81	—
	الأول	7,87	7,86	7,64
كمون التأين eV	الثاني	16,2	17,1	18,2
	الثالث	30,7	33,5	35,2
	الرابع	54,8	51,3	54,9
الناقلية الكهربائية (Hg = 1)		10	10	14
الناقلية الحرارية (Hg = 1)		10	8	7

الجدول (6-30)
بعض الخواص الفيزيائية لعناصر فصيلة الحديد

ب ـ يميل، بصورة عامة، كل من الحديد والكوبلت والنيكل إلى تشكيل أملاح بسيطة يكون فيها المعدن في درجة الأكسدة (II).

ويعرف للحديد ثلاثي التكافؤ مركبات تتميز بثبات يقارب ثبات مركبات الحديد (II).

ويمكن للحديد أن يتحول من الحالة (II) إلى الحالة (III)، أو العكس، في المحاليل بتأثير عوامل مؤكسدة أو مختزلة معتدلة.

ويكون الكوبلت، في أملاحه العادية، أكثر ثباتا في حالة التأكسد (II) من الحالة (III)، لكن الحالة (III) تزداد ثباتا في المعقدات.

والتكافؤ المميز للنيكل هو (II) ولا تعرف له إلا بعض المركبات الموافقة للتكافؤين (III) و (IV)، وهي غير ثابتة، ولكن ثباتها يزداد في المعقدات.

10-7-2 ـ وجود عناصر مجموعة الحديد في الطبيعة وتحضيرها واستعمالاتها

يأتي الحديد بعد الألومينيوم من حيث وفرته في الطبيعة إذ يشكل 5 % وزنا من القشرة الأرضية، في حين لا تتجاوز هذه الوفرة 0,0023 % للكوبلت و 0,024 % بالنسبة للنيكل.

يوجد الحديد في الطبيعة على شكل أكاسيد أهمها المغنيتيت Fe_3O_4 والهيماتيت Fe_2O_3 والليمونيت $Fe_2O_3.H_2O$ أو $[FeO(OH)]$ والسيدريت $FeCO_3$ والبيريت FeS_2.

من أهم خامات الكوبلت نذكر الكوبلتيت CoAsS والسمالتيت (Smaltite) $CoAs_2$.

يوجد النيكل في الطبيعة متحدا مع الكبريت والزرنيخ والانتيموان من ذلك مثلا NiS، NiAs، NiSb و NiAsS، والبنتلانديت FeS.NiS أهم خامات هذا العنصر.

ويعتقد حاليا أن الحديد والنيكل هما العنصران الأساسيان المكونان لباطن الكرة الأرضية.

سوف لا نتعرض إلى دراسة معمقة لطريقة استخراج الحديد من خاماته* وسنكتفي بذكر مبدا تحضير الحديد في الصناعة والذي يعتمد أساسا على اختزاله من أكاسيده بالفحم الذي يحترق متحولا إلى CO. وتتم هذه العملية في الأفران اللافحة التي تتراوح فيها درجة الحرارة بين 400°م و 1800°م ويمكن تلخيص التفاعلات المؤدية إلى الحديد انطلاقا من أوكسيده كالآتي :

$$3\,Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3\,FeO + CO_2$$

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

يكون الحديد الحاصل مباشرة من الفرن خليطة من الحديد والكربون مشوبة ببعض العناصر الأخرى كالسيليسيوم والمنغنيز والفوسفور والكبريت التي لها تأثير كبير على الخواص الميكانيكية للحديد. ولنسبة الكربون في الحديد أهمية بالغة، ويبين الشكل التالي مختلف أنواع إشابات الحديد حسب النسبة المئوية للكربون فيه :

الحديد المطاوع		الفولاذ	الحديد الصب
0	0,2	1,7	% الكربون في الحديد

وللحصول على الفولاذ من الحديد الصب، تخفض نسبة الكربون في هذا الأخير بإضافة أكاسيد الحديد للحديد الصب وبإمرار تيار من الهواء عبر المزيج في درجة حرارة عالية، يحترق الكربون والشوائب الأخرى وينتج حينئذ الفولاذ أو الحديد المطاوع.

---

* هنالك وصف تفصيلي لتقنية استحصال الحديد من خاماته في الفصل الأول من الكتاب السادس (الانسان والكيمياء) من هذه السلسلة.

يكون الحديد الصب قاسيا وقابلا للكسر ويختلف لونه حسب المعالجة الحرارية التي مر بها في تحضيره وهو غير قابل، في الشروط العادية، للطرق والسحب. أما الفولاذ فيمتاز بصلابته ومرونته وأخيرا يتميز الحديد المطاوع بليونته.

يحضر الحديد النقي باختزال أوكسيد الحديد Fe_2O_3 النقي بالهيدروجين، أو بالتحليل الكهربائي للمحاليل المائية للحديد (II).

يعتبر الحديد أساس الصناعة، فهو يستعمل لصنع مختلف الأجهزة والآلات سواء بشكل فولاذ أو على شكل العديد من الخلائط مع المعادن واللامعادن الأخرى.

للحصول على الكوبلت والنيكل تستخدم طرق عديدة ومعقدة حسب نوعية المعدن، كما توجد صعوبة في فصلهما الواحد عن الآخر وفي فصلهما عن العناصر المرافقة لهما.

تتلخص الطريقة المستعملة في استخراج الكوبلت من خاماته بتحويل مركباته الزرنيخية بالحرق إلى مزيج من أكاسيده المعدنية ومركبات الزرنيخ. ثم يعالج هذا المزيج بحمض HCl ثم يتم ترسيب النحاس والرصاص والبزموت على شكل كبريتيدات بإمرار تيار من H_2S ثم يتم ترسيب الحديد والزرنيخ على شكل $CaHASO_4$ و $Fe(OH)_3$ بمعالجة المحلول بـ $CaCO_3$. وأخيرا يفصل الكوبلت بإضافة مزيج من $Ca(OH)_2$ و $CaOCl_2$ (المسحوق القاصر) بكمية محدودة ويبقى النيكل المحلول :

$$2\ CoCl_2 + 2\ Ca(OH)_2 + CaOCl_2 + H_2O \longrightarrow 2\ Co(OH)_3 + 3\ CaCl_2$$

يستعمل الكوبلت بشكله المعدني ليحول إلى كوبلت مشع $^{60}_{27}Co$ المستخدم في الطب والصناعة كما يستعمل الكوبلت لتحضير الكثير من أنواع الاشابات فيكسبها قساوة عالية ومقاومة للحرارة.

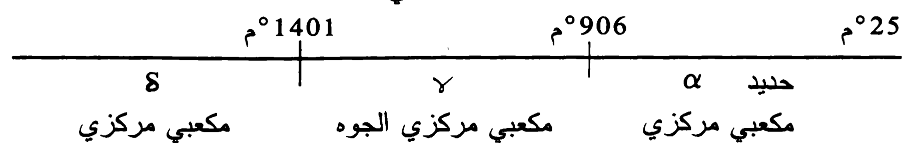
يمكن الحصول على النيكل باختزال أوكسيده بالكربون، وللحصول عليه نقيا يعالج النيكل الناتج بأحادي أوكسيد الكربون بالدرجة 200–250°م وتحت 200 جو حيث يتشكل $Ni(CO)_4$ الذي يتفكك في الدرجة 200°م والضغط العادي. ويمكن أيضا تحضير النيكل النقي بالتحليل الكهربائي لمحلول $Ni\ (NH_4)_2\ (SO_4)_2.6\ H_2O$.

يشكل النيكل الكثير من الاشابات مع العديد من المعادن، فمع الفولاذ مثلا يشكل النيكل خلائط لها مقاومة ميكانيكية عالية تستعمل في صنع آلات النقل وغيرها. ويحتوي الفولاذ المقاوم للتآكل والحرارة على نسبة تقارب 25 % من النيكل. يدخل النيكل أيضا مع النحاس (40 % نيكل و 60 % نحاس) في تحضير الاشابات المقاومة للتآكل والمستعملة في صنع الأسلاك الكهربائية وبعض تجهيزات الصناعة الكيميائية وتستعمل هذه الاشابات أيضا في صنع النقود.

ويستعمل النيكل كغشاء واق ضد التآكل وكمعدن للتزيين كما أنه يستعمل وأوكسيده أيضا، على شكل مسحوق كحفّاز في كثير من التفاعلات الكيميائية.

10-7-3 ـ الحـديـد

الحديد النقي رمادي اللون، ذو بريق معدني، متوسط القساوة وله عدة أشكال بلورية حسب درجة الحرارة كما هو مبين بالمخطط التالي :



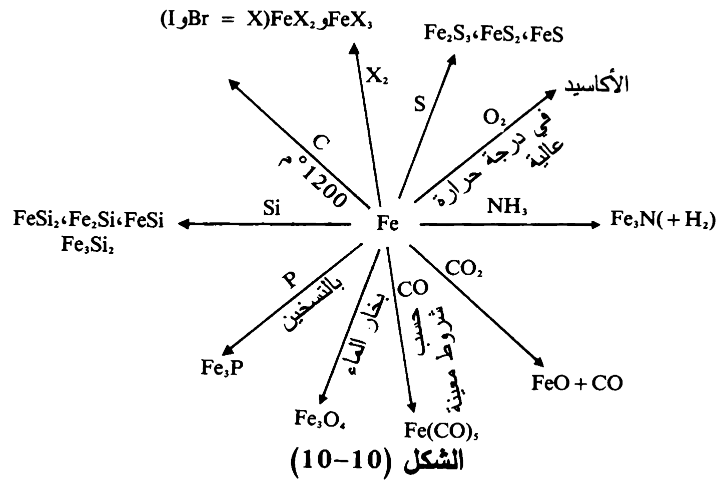
يكون الحديد ذا مغناطيسية حديدية حتى الدرجة 768°م وهي نقطة كوري وبعدها يصبح ذا مغناطيسية طردية مع المحافظة على بنيته البلورية حتى الدرجة 906°م. يسمى الحديد في المجال الحراري 768°م إلى 906°م الحديد β .

تعتبر المغناطيسية من أهم الخواص الفيزيائية للحديد وقد تظهر هذه الخاصة في كل العناصر لكن بنسبة ضعيفة بالمقارنة مع قيمتها في الحديد فهي أشد بمليون مرة في هذا العنصر من قيمتها في العناصر الأخرى باستثناء الكوبلت والنيكل.

الحديد متوسط النشاط الكيميائي. ففي الشروط العادية وفي جو جاف لا يتفاعل بشكل ملحوظ حتى مع الأوكسيجين والكبريت والكلور والبروم وغيرها. لكن بالتسخين يصبح الحديد شديد الفعالية مع هذه العناصر خاصة إذا كان على شكل مسحوق، كما يمكن للحديد في هذه الشروط أن يتحد مع الكربون والسيليكون والفوسفور والزرنيخ والانتيموان.

يمتص الحديد الهيدروجين والنيتروجين وأوكسيد الكربون في درجات الحرارة العالية بدون تشكيل مركبات كيميائية مع الهيدروجين والنيتروجين.

يبين المخطط التالي أهم تفاعلات الحديد.



الشكل (10-10)

تفاعلات الحديد مع بعض العناصر والمركبات

يذوب الحديد في الحموض الممددة محررا الهيدروجين :

$$Fe + 2 H_3O^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2 H_2O$$

إلا أنه لا يتفاعل مع الحموض المؤكسدة والمركزة (مثل HNO_3) وهذا راجع إلى تكوين غشاء واق من NO_3^- الممتزة أو من الأوكسيد Fe_2O_3.

لا يتأثر الحديد بالماء أو بالمحاليل القلوية الممددة في جو خال من الهواء لكنه يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم المركز والساخن. ولا يتأثر الحديد النقي في الحالة المتراصة بالهواء أو بالماء. لكنه في الحالة المشوبة، وهي الأكثر مصادفة، يكون عرضة للتآكل تحت تأثير الهواء الرطب وغاز ثنائي أوكسيد الكربون. إذ يتكون غشاء من الصدأ مؤلف في معظمه من أوكسيد الحديد Fe_2O_3 المميه. يكون هذا الصدأ هشا ومساميا لا يقي المعدن من مواصلة التآكل ويكون التفاعل الاجمالي لعملية التآكل كالتالي :

$$4 Fe + 2 H_2O + 3 O_2 \longrightarrow 2 (Fe_2O_3.H_2O)$$

لوقاية الحديد من التآكل يعزل هذا الأخير عن الهواء والماء بطلائه بطبقة من الدهان الزيتي أو من معدن آخر مقاوم للتآكل مثل الزنك أو القصدير أو النيكل.

10-7-4 ـ مركبات الحديد

10-7-4-1 ـ الأكاسيد

يشكل الحديد ثلاثة أكاسيد هي : FeO، Fe_3O_4 و Fe_2O_3، ويبين الجدول (10-13) بعض خواص هذه المركبات.

صيغة الأوكسيد	اللون	الكثافة	نقطة الانصهار، م°	حرارة التكون، كيلو جول/مول	البنية البلورية
FeO	أسود	5,9	1368	266 -	NaCl
Fe_3O_4	أسود	5,1	1600	1118 -	سبينل(spinel)
Fe_2O_3	أسود	5,2	1565	825 -	Al_2O_3

الجدول (10-13)
بعض خواص أكاسيد الحديد

يحضر FeO باختزال Fe_2O_3 بالهيدروجين في الدرجة 300°م أو بمزيج من CO و CO_2 (بحجوم متساوية) في الدرجة 800°م كما يمكن تحضيره بتسخين أوكسالات الحديد FeC_2O_4 في جو خال من الأوكسيجين حسب التفاعل التالي :

$$FeC_2O_4 \longrightarrow FeO + CO + CO_2$$

يتأثر FeO بأوكسيجين الهواء متحولا إلى الأوكسيد Fe_2O_3 بشكل تلقائي. يتميز FeO بخواص قاعدية وهو لا يذوب في الماء أو في القلويات، لكنه ينحل في الحموض مشكلا الأملاح الموافقة للحديد (II).

عند إضافة محلول هيدروكسيد قلوي أو محلول النشادر إلى محلول الحديد (II) في جو خال من الهواء، يترسب $Fe(OH)_2$ على شكل مادة بيضاء لها صفة قاعدية وهي عديمة الانحلال في الماء وفي القلويات لكنها تنحل في الحموض. وفي حالة وجود الأوكسيجين، يتحول $Fe(OH)_2$ إلى $Fe(OH)_3$ البني اللون.

ويتفاعل $Fe(OH)_2$ مع محلول شديد التركيز من هيدروكسيد الصوديوم مشكلا راسبا أزرق اللون صيغته $Na_4[Fe(OH)_6]$ الذي يمكن الحصول عليه أيضا بمعالجة مسحوق الحديد بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المركز بنسبة 50 % وبالتسخين.

يعتبر Fe_3O_4 أوكسيدا مضاعفا للحديد (II) والحديد (III)، وهو يحضر بحرق الحديد أو أوكسيده FeO في الهواء أو بإمرار بخار الماء على الحديد في درجة الاحمرار وكذلك بالتفكيك الحراري لـ Fe_2O_3 :

$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

$$6\,FeO + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_3O_4$$

$$6\,Fe_2O_3 \longrightarrow 4\,Fe_3O_4 + O_2$$

يتميز Fe_3O_4 بخواص مغناطيسية حديدية قوية وناقلية كهربائية عالية قد تعزى إلى التذبذب السريع بين حالتي الأكسدة (II) و (III).

لا يذوب Fe_3O_4 في الحموض، فهو غير قاعدي ويتحول إلى Fe_2O_3 بالتسخين في الهواء وفي درجة حرارة أخفض من 1300°م.

يحضر Fe_3O_4 بنزع الماء بالتسخين من $Fe(OH)_3$ كما يمكن الحصول عليه بالتفكيك الحراري للمركبات $FeSO_4$ أو $FeCO_3$ أو غيرها.

يصادف $\alpha\ Fe_2O_3$ في الطبيعة (على شكل هيماتيت) وهو أحمر بني يتحول إلى $\gamma\ Fe_2O_3$ بالتسخين في درجة حرارة تفوق 110°م.

يكون Fe_2O_3 ثابتا حتى الدرجة 1300°م التي يتحول فيها إلى Fe_3O_4 كما أنه يختزل بالهيدروجين في الدرجة 1000°م مشكلا الحديد.

للمركب Fe_2O_3 خواص قاعدية فهو ينحل في الحموض مشكلا أملاح الحديد (III) إلا أنه يتمتع أيضا بخواص حمضية ضعيفة إذ يتحد بصهره مع محاليل مركزة من كربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم الكاوي أو مع الأكاسيد القاعدية مكونا أملاح الحديديت (أو الفرّيت) :

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaFeO_2 + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + ZnO \longrightarrow Zn(FeO_2)_2$$

ويمكن اعتبار الأملاح الحاوية على الأيون FeO_2^- موافقة للحمض $HFeO_2$.

يتحلل $NaFeO_2$ بشدة في الماء مشكلا هيدروكسيدات الحديد (III) :

$$NaFeO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + NaOH$$

يستعمل Fe_2O_3 كصباغ وكمادة للصقل وكعامل حفز في عدة تفاعلات كيميائية.

ينتج عن إضافة النشادر إلى محاليل أملاح الحديد (III) راسب غروي هلامي بني اللون يشار عادة إليه بالصيغة $Fe(OH)_3$، لكن لا توجد أدلة تبرهن على صحة هذه الصيغة ويفضل كتابة صيغته على شكل أوكسيد مميه $Fe_2O_3.nH_2O$.

يتحول هيدروكسيد الحديد (III) بالتجفيف والتسخين إلى أوكسيد الحديد (III).

يتمتع $Fe(OH)_3$ بخواص مذبذبة فهو يتفاعل بسهولة مع الحموض المركزة مشكلا أملاح الحديد (III)، كما أنه يتفاعل مع القواعد المركزة والساخنة مشكلا الأملاح M^IFeO_2.

10-7-4-2 ـ مركبات الحديد مع الكبريت

يشكل الحديد مع الكبريت عدة مركبات أهمها FeS، FeS_2.

يحضر المركبان FeS و FeS_2 بالتفاعل المباشر بين الحديد والكبريت أما Fe_2S_3 فيستحصل عليه بطرق غير مباشرة.

يتشكل FeS بتفاعل الحديد مع مصهور الكبريت أو بترسيبه عند إضافة أيونات $S^=$ إلى محلول قاعدي لـ Fe^{2+}.

يكون FeS صلبا أسود اللون عديم الذوبان في الماء لكنه يذوب في الحموض الممددة محررا كبريتيد الهيدروجين (لذلك يستعمل لتحضير هذا الغاز مخبريا).

يوجد FeS_2 في الطبيعة على شكلين بلوريين :

- البيريت الذي يتبلور وفق النظام المكعبي وهو يتأكسد ببطء في الهواء.
- المركاسيت (Marcasitte) الذي يتبلور وفق النظام المعيني والذي يتأكسد بسرعة أكبر من البيريت.

ويكون كل من البيريت والمركاسيت على شكل صلب يشبه النحاس الأصفر والذهب في لونه، ولذلك فإنه يسمى أيضا ذهب المجانين.

يمكن تحضير FeS_2 بتسخين الحديد مع كمية زائدة من الكبريت في الدرجة 500°م. وبتسخينه إلى 700°م يتفكك FeS_2 ويتحرر الكبريت.

يحترق FeS_2 في الهواء مشكلا Fe_2O_3 و SO_2 لذا يستعمل كمادة أولية لتحضير SO_2 في صناعة H_2SO_4.

10-7-4-3 ـ المركبات الهالوجينية للحديد (II) والحديد (III)

تعرف لكل من الحديد (II) والحديد (III) المركبات FeX_2 بالنسبة للأول و FeX_3 بالنسبة للثاني باستثناء FeI_3 الذي لا يوجد في الحالة النقية إلا أنه يتشكل في توازن المزيج FeI_2 و I_2.

يحضر $FeBr_2$ و FeI_2 بالتفاعل المباشر بين العناصرالمكونة لهمامع الاشارة إلى أنه يجب استعمال كمية زائدة من الحديد لتحضير $FeBr_2$، بينما يحضر كل من FeF_2 و $FeCl_2$ بالتفاعل بين العنصرين المكونين لهما مع استعمال HF من أجل FeF_2 و HCl من أجل $FeCl_2$ لتفادي تشكيل FeX_3.

تتبلور أملاح الهاليدات على شكل مركبات مميهة $FeX_2.nH_2O$ حيث تتوقف قيمة n على نوع الهالوجين : $FeF_2.8\,H_2O$ عديم اللون، $FeCl_2.6\,H_2O$ أخضر و $FeI_2.4\,H_2O$ أخضر. وتتغير ألوان هذه المركبات عندما تفقد جزيئات ماء التميه. ويبيِّن الجدول (10-14) ألوان المركبات اللامائية وبعض خواصها الفيزيائية.

المركب	اللون	نقطة الانصهار، °م	حرارة التكون، كيلو جول/مول	البنية
FeF_2	أبيض	تفوق 1000 °م	706 –	TiO_2
$FeCl_2$	أبيض	676	342 –	$CdCl_2$
$FeBr_2$	أصفر	689	250 –	سداسي متراص
FeI_2	أحمر	590	110 –	CdI_2

الجدول (6–32)

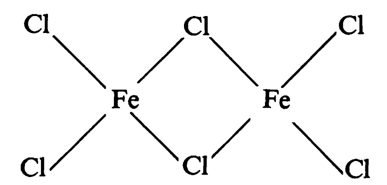
بعض الخواص الفيزيائية لهاليدات الحديد (II) اللامائية

تتميز المركبات FeX_2 بامتصاصها للرطوبة وبذوبانيتها العالية في الماء والكحول باستثناء FeF_2.

تحضر الأملاح FeX_3 بالتفاعل المباشر بين العناصر المكونة لها في درجة حرارة تتراوح بين 200°م و 300°م، وهي مركبات ملونة.

يكون $FeCl_3$ عادة مميها بستة جزيئات ماء $FeCl_3.6\,H_2O$، وهو بلورات صفراء، ويحضر بفعل حمض كلوريد الهيدروجين على الحديد أو على محلول Fe^{2+} باستعمال تيار من الكلور فيتحول الحديد (II) إلى الحديد (III). يذوب $FeCl_3$ جيدا في الماء (92 غ/100 غ ماء في الدرجة 20°م) وفي الكحول مع انتشار كمية كبيرة من الحرارة.

ينصهر $FeCl_3$ في الدرجة 303°م ويغلي في الدرجة 315°م واعتمادا على قيمة كثافته في الحالة الغازية، يكون $FeCl_3$ على شكل جزيئات ثنائية متبلمرة Fe_2Cl_6 :



بنية الجزيء Fe_2Cl_6

ويتفكك هذا المركب معطيا $FeCl_3$ بين 400 و 750°م، وفي درجة حرارة تفوق 750°م يتفكك $FeCl_3$ بدوره تفككا جزئيا حسب المعادلة التالية :

$$2\,FeCl_3 \longrightarrow 2\,FeCl_2 + Cl_2$$

يتحول $FeCl_3$ بتسخينه في الهواء أو مع بخار الماء إلى Fe_2O_3 :

$$2\,FeCl_3 + 3/2O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,Cl_2$$

$$2\,FeCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 6\,HCl$$

تتميز محاليل $FeCl_3$ بسلوك حمضي يعود إلى تحلله في الماء، ويلعب حينئذ دور حمض لويس.

يستعمل $FeCl_3$ في صناعة الأصبغة العضوية وكمخثر للزلاليات.

10-7-4-4 ـ الأملاح الأخرى للحديد (II) والحديد (III)

يعتبر كبريتات الحديد (II) من أهم أملاح الحديد من حيث الاستعمال الصناعي، وهو يتبلور مع سبعة جزيئات ماء $FeSO_4.7\,H_2O$ على شكل بلورات بلون أخضر فاتح.

يحضر هذا المركب بتفاعل الحديد مع حمض الكبريت (VI) الممدد، وهو جيد الانحلال في الماء (43 غ/100 غ ماء).

إن كبريتات الحديد (II) اللامائي $FeSO_4$ مسحوق أبيض يتفكك بالتسخين :

$$2\,FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

يشكل كبريتات الحديد (II) مع كبريتات العناصر القلوية أملاحا مضاعفة من نوع $M_2^I.SO_4.FeSO_4.6\,H_2O$ مثل ملح مور $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.6\,H_2O$ وهو بلورات خضراء ويستعمل كثيرا في التحليل الكيميائي.

يحضر $Fe_2(SO_4)_3$ بأكسدة كبريتات الحديد (II) بفعل عامل مؤكسد مثل HNO_3 أو H_2O_2 في وسط حمضي :

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

كما يحضر أيضا بتفاعل الأوكسيد Fe_2O_3 مع H_2SO_4 المركز. يكون $Fe_2(SO_4)_3$، في الحالة اللامائية، بشكل مسحوق أبيض اللون ويتبلور مع 3، 6، 7، 9، 10 أو 12 جزيء ماء. ويفقد ماء تبلوره بالتسخين البطيء تدريجيا مشكلا $Fe_2(SO_4)_3$ الذي يتفكك بدوره محررا SO_3 :

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,SO_3$$

يشكل $Fe_2(SO_4)_3$، مثل كبريتات الحديد (II)، مع كبريتات العناصر القلوية، أملاحا مضاعفة $M^IFe(SO_4)_3.12H_2O$ تدعى أملاح شب الحديد ويكون أهمها $NH_4Fe(SO_4)_2\,.12\,H_2O$ المستعمل في الكيمياء التحليلية لتحضير محاليل معايرة من الأيون Fe^{3+}.

5-4-7-10 ـ معقدات الحديد (II) والحديد (III)

يشكل الحديد (II) العديد من المعقدات التي تكون معظمها ذات بنية ثمانية الوجوه. ففي المحاليل المائية يشكل Fe^{2+}، أيونات معقدة $[Fe(H_2O)_n]^{2+}$ ذات لون أزرق مخضر، وبإضافة ايونات CN^- للمحلول المائي لـ Fe^{2+} يترسب $Fe(CN)_2$ ذو اللون الأصفر، ويذوب في مزيد من محلول CN^- مشكلا الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ الذي يتميز بثبات كبير.

تعرف العديد من الأملاح المعقدة الموافقة للأيون $[Fe(CN)_6]^{4-}$ والتي تكون عامة مميهة نذكر منها $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ و $Na_4[Fe(CN)_6].10H_2O$.

يتفاعل $K_4[Fe(CN)_6]$ مع حمض الكبريت (VI) المركز محررا أحادي أوكسيد الكربون :

$$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2O + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO + 6CO$$

وهو يوافق الحمض $H_4[Fe(CN)_6]$. فبمعالجة محلول مشبع من $K_4Fe(CN)_6$ بعد تسخينه لطرد الهواء منه ثم تبريده، بالحمض HCl المركز، ينتج مسحوق بلوري أبيض اللون يوافق الصيغة $H_4[Fe(CN)_6]$ الذي يتحول إلى اللون الأزرق بتعريضه للهواء وهذا يعود إلى تفككه الجزئي، وعندما يسخن $H_4[Fe(CN)_6]$ تحت الضغط وفي الدرجة 300°م، يتفكك معطيا $Fe(CN)_2$.

لا يعرف للحديد (III) المركب $Fe(CN)_3$ إذ عند معالجة محلول Fe^{3+} بأيونات CN^- يتشكل الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$. وتعرف عدة أملاح معقدة موافقة لهذا الأيون، صيغتها العامة $M_3^I[Fe(CN)_6]$ ويعتبر $K_3[Fe(CN)_6]$ من أهمها.

يحضر $K_3[Fe(CN)_6]$ بأكسدة $K_4[Fe(CN)_6]$ في محلول حمض HCl بتيار من الكلور أو عامل مؤكسد قوي آخر :

$$K_4[Fe(CN)_6] + 1/2Cl_2 \longrightarrow KCl + K_3[Fe(CN)_6]$$

يكون المعقد $K_3[Fe(CN)_6]$ على شكل بلورات غير مميهة ذات لون أحمر بني تذوب جيدا في الماء مكونة محاليل صفراء.

وبمعالجة محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ بمحلول Fe^{3+}، يتشكل راسب أزرق صيغته $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ يسمى أزرق بروسيا. أما بإضافة محلول Fe^{2+} على محلول $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ فيتكون راسب أزرق أيضا، صيغته $Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$ يدعى أزرق توربنول.

يستعمل كل من أزرق بروسيا وأزرق توربنول في الكيمياء التحليلية للكشف عن الحديد وللتعرف على درجة أكسدة الحديد في المحلول.

يستعمل أزرق توربنول في نسخ الخرائط والتصاميم المرسومة على الورق الشفاف كما يستعمل أزرق بروسيا في تحضير الأصبغة وصناعة الحبر. يعتقد أن أزرق بروسيا أو أزرق توربنول مركبان لهما الصيغة نفسها $M^{I}Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6.xH_2O$ (حيث $M = K$، Na، Rb).

يتشكل المركب $Fe(SCN)_3$ على شكل بلورات حمراء قاتمة بإضافة الأيونات SCN^- إلى محلول حاو للايون Fe^{3+}، ويمكن عزل هذا المركب من المحلول باستعمال الايثر. وبإضافة كمية زائدة من SCN^- يتشكل الأيون المعقد $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ الأحمر اللون، وقد يستعمل هذا التفاعل للكشف عن الأيونات Fe^{3+} في المحاليل حتى الممددة منها.

عند إضافة الأيون F^- إلى المعقدات $[Fe(SCN)_4]^-$ و $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ يصبح المحلول عديم اللون نظرا لتشكل المعقدات $[FeF]^{2+}$ أو $[FeF_2]^+$ الأكثر ثباتا من الأولى.

10-7-5 ـ الكوبلت وأهم مركباته

الكوبلت معدن لامع رمادي اللون ضارب إلى الأزرق وهو أقسى من الحديد ذو مغناطيسية حديدية كالحديد، وتساوي درجة كوري 1121°م بالنسبة له. يتبلور الكوبلت، بدرجة الحرارة العادية، حسب النظام السداسي المتراص وهو ما يدعى كوبالت α ، ويتحول بالدرجة 417°م إلى الكوبلت β الذي يتبلور حسب النظام المكعبي الممركز الوجوه.

لا يتأثر الكوبلت، في الحالة المتراصة، بالماء أو بالهواء في درجة الحرارة العادية، لكنه يتفاعل بشدة معهما عندما يكون على شكل مسحوق.

يذوب الكوبلت ببطء في الحموض الممددة، ولكنه لا يذوب، كالحديد، في الحموض المؤكسدة والمركزة نظرا لتكون غشاء واق يحول دون استمرار التفاعل.

لا يتحد الكوبلت مباشرة مع الهيدروجين أو النيتروجين كما يتميز هذا العنصر بميل شديد إلى تشكيل أيونات ومركبات معقدة أكثر من أي عنصر آخر. يعرف للكوبلت ثلاثة أكاسيد : CoO ، Co_3O_4 و Co_2O_3. الأول من هذه الأكاسيد أخضر اللون يحضّر بالتفاعل المباشر بين الكوبلت والأوكسيجين في درجة حرارة عالية وكذلك بالتفكك الحراري لبعض أملاحه مثل $CoCO_3$ أو $Co(NO_3)_2$.

يتحول CoO بالتسخين في درجة حرارة حوالي 400°م وفي جو من الأوكسيجين إلى الأوكسيد Co_3O_4 كما أنه يختزل بالهيدروجين أو بأوكسيد الكربون مشكلا المعدن Co.

يتفاعل CoO مع الحموض مشكلا أملاح الكوبالت (II)، وهو لا يذوب في الماء أو في المحاليل القلوية. ويتشكل هيدروكسيد الكوبلت (II) $Co(OH)_2$ على شكل راسب أزرق اللون بإضافة محلول قلوي إلى محلول يحوي الأيون Co^{2+}.

يتحول $Co(OH)_2$ بالتسخين من اللون الأزرق إلى اللون الأحمر الوردي كما أنه يتأكسد ببطء في الهواء متحولا إلى $Co(OH)_3$ البني اللون :

$$4\,Co(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,Co(OH)_3$$

$Co(OH)_2$ ضعيف الذوبان في الماء كما يتميز بخواص مذبذبة ضعيفة، فهو ينحل في محلول قلوي شديد التركيز مشكلا محلولا أزرق داكنا يحوي الأيون $Co(OH)_4^{2-}$ الذي يمكن ترسيبه على شكل أملاح مثل $Na_2Co(OH)_6$، $BaCo(OH)_6$ و $SrCo(OH)_6$.

أما الأوكسيد Co_2O_3 البني اللون فيحضر بتسخين نترات أوكربونات الكوبالت (II) :

$$4\,Co(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,Co_2O_3 + 8\,NO_2 + O_2$$

إلا أن هذا التفاعل يؤدي إلى تكوين الأوكسيد CoO في الوقت نفسه،وبذلك لم يُحصل حتى الآن على الأوكسيد Co_2O_3 في الحالة النقية. وتكون الصيغة العامة للناتج Co_3O_4 التي تكتب على أحد الشكلين التاليين : $CoO.Co_2O_3$ أو $2\,CoO.CoO_2$.

للأوكسيد Co_2O_3 خواص مؤكسدة قوية فهو يؤكسد HCl :

$$Co_2O_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,CoCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2$$

لا يذوب Co_2O_3 في الماء، ولهذا يحضر الهيدروكسيد $Co(OH)_3$ بطرق غير مباشرة أهمها معالجة محاليل أملاح الكوبالت (II) بأملاح مؤكسدة مثل NaOCl.

لكل من Co_2O_3 و $Co(OH)_3$ خواص قاعدية ضعيفة وبذوبانها في الحموض تتشكل محاليل بنية اللون تحوي الأيون Co^{3+} وهو غير ثابت ويتحول بسهولة إلى Co^{2+}، وينطلق الأوكسيجين ويكون التفاعل كالتالي :

$$4\,Co(OH)_3 + 4\,H_2SO_4 \longrightarrow 4\,CoSO_4 + 10\,H_2O + O_2$$

يعرف للكوبلت ثلاثة مركبات مع الكبريت : CoS_2، Co_3S_4 و CoS الذي يعتبر أهم هذه المركبات.

ينتج CoS على شكل راسب أسود بإضافة كبريتيد الأمونيوم $(NH_4)_2S$ أو بإمرار تيار من H_2S عبر محلول أملاح الكوبالت (II).

تعرف للكوبلت أيضا مركبات هالوجينية كثيرة أهمها $CoCl_2$ الذي يتميز بقدرة كبيرة على امتصاص الرطوبة مما يؤدي إلى تغيير لونه حسب عدد جزيئات الماء الممتصة :

$CoCl_2.H_2O$	$CoCl_2.3/2H_2O$	$CoCl_2.2H_2O$	$CoCl_2.4H_2O$	$CoCl_2.6H_2O$
أزرق بنفسجي	أزرق غامق بنفسجي	وردي بنفسجي	أحمر	وردي

يمكن نزع جزيئات الماء تدريجيا بالتسخين وينتج عن ذلك تغير في لون المركب. وتستعمل هذه الخاصة في تقدير درجة رطوبة الهواء وذلك بتلون ورقة جفف عليها محلول $CoCl_2$.

ويمكن تفسير تغير الألوان في المركبات الهالوجينية لكوبلت (II) بتغير درجة التميه باعتبار أن جزيئات الماء المرتبطة بالكوبلت تُخفض من قدرة هذا الأخير على استقطاب الهالوجين وبذلك ترتفع النسبة التساهمية في الرابطة Co—X.

10-7-6 ـ معقدات الكوبلت

يشكل الكوبلت أكبر عدد من المعقدات بين العناصر جميعها ويتراوح عدد أكسدته فيها بين −1 و +5. ويتضمن الجدول(10−15) بعض معقدات الكوبلت وأشكالها الفراغية.

عدد الأكسدة	عدد التساند	الشكل الفراغي	المعقــد
1 −	4	رباعي وجوه	$[Co(CO)_4]^-$
0	4	رباعي وجوه	$[Co(CN)_4]^{4-}$
1 +	4	رباعي وجوه	$[Co(CN)_3CO]^{2-}$
	5	هرم رباعي	$[Co(CNR)_5]^+$
	6	ثماني وجود	$[Co(biPy)_3]^+$
2 +	4	رباعي وجوه	$[CoCl_4]^{2-}$
	6	ثماني وجوه	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
3 +	6	ثماني وجوه	$[Co(CN)_6]^{3-}$
4 +	6	ثماني وجوه	$[CoF_6]^{2-}$

الجدول (10−15)
بعض معقدات الكوبلت وأشكالها الفراغية

يوجد الكوبلت في المحاليل المائية على شكل Co^{II} أو Co^{III}. والايون Co^{II} أثبت من Co^{III} بكثير وقد تنعكس هذه الخاصة بوجود لواقط في المحلول مثل NH_3، CN^- كما يتضح من قيم كمونات المساري لانصاف التفاعلات التالية :

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{2+}$$ فولط 1,84 = E°

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$$ فولط 0,1 = E°

$$[Co(CN)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{2+}$$ فولط 0,8-= E°

يتميز الكوبلت (II) بميله لتشكيل معقدات رباعية الوجوه أكثر من أي عنصر آخر، كما انه يشكل معقدات ذات بنية فراغية مختلفة أهمها ثماني وجوه.

ونظرا لعدم وجود فرق كبير بين درجة ثبات معقدات الكوبلت (II) رباعية الوجوه وثمانية الوجوه بالنسبة لعدة لواقط، يحصل توازن بين هاتين البنيتين الفراغيتين مثل :

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co(H_2O)_4]^{2+} + 2\ H_2O$$

تتشكل معقدات الكوبلت (II) رباعية الوجوه اما مع أربعة لواقط أيونية سالبة $[CoX_4]^{2-}$ ($X = Cl^-$، Br^-، SCN^-)، أو مع لاقطين معتدلين (L) ولاقطين سالبين $[CoX_2L_2]$ أومع لاقطين ثنائيي السن.

يعرف للكوبلت (III) عدد كبير جدا من المعقدات معظمها ثمانية الوجوه. تتميز عملية استبدال اللواقط في هذه المعقدات ببطء كبير وقد ساعدت هذه الخاصة على تطوير المعلومات في مجال كيمياء المعقدات وذلك على يدي فرنو (Werner) وجورجنسن (Jorgensen). والكوبلت (III) شديد الميل إلى اللواقط التي تحوي النيتروجين المانح. تحضر معقدات الكوبلت (III) على مراحل انطلاقا من محاليل الكوبلت (II) الذي يتأكسد بفعل الأوكسيجين الجزيئي أو الماء الأوكسيجيني وغيرهما وبوجود اللاقط المناسب. فمثلا، بإمرار تيار من الهواء في محلول ملح الكوبلت (II) CoX_2 (حيث $X = Cl$، Br، NO_3) والحاوي على النشادر والملح NH_4X والفحم الفعال لمدة ساعات، بنتج المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ حسب التفاعل التالي :

$$4\ CoX_2 + 4\ NH_4X + 20\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 4\ [Co(NH_3)_6]X_3 + 2\ H_2O$$

ويشكل الكوبلت (III) معقدات مع لواقط غير حاوية على النيتروجين مثل الأوكسالات $C_2O_4^{2-}$ والأسيتيل اسيتونات $C_5H_7O_2$.

تجدر الاشارة إلى وجود معقدات طبيعية للكوبلت (III) كما في الفيتامين B_{12}.

لمعقدات الكوبلت (II) و (III)، بصورة عامة، ألوان مميزة تتغير حسب نوعية اللواقط والبنية الفراغية مما يجعلها كثيرة الاستخدام في الكيمياء التحليلية. فيستعمل، مثلا، محلول المعقد $Na_3[Co(NO_2)_6]$ للكشف عن البوتاسيوم الذي يشكل راسبا أصفر $K_3[Co(NO_2)_6]$.

10-7-7 ـ النيكــل

النيكل، في حالته المعدنية المتراصة والنقية، فضي اللون، ينجذب بالمغناطيس (لكن أقل من الحديد) وهو قابل للطرق والسحب وناقل جيد للكهرباء والحرارة (15 % من ناقلية الفضة).

يتمتع النيكل بنشاط كيميائي متوسط، وهو لا يتفاعل في درجة الحرارة العادية مع الهواء والماء مما يجعله مستعملا كغشاء واق لبعض المعادن لكنه يصبح شديد التفاعل بالتسخين وخاصة إذا كان في حالة مسحوق.

يتميز النيكل بامتصاصه الشديد، في درجة عالية من الحرارة، لغاز الهيدروجين. ولذا فهو حفّاز كيميائي ممتاز في تفاعلات الهدرجة لكنه لا يشكل مع الهيدروجين الممتص مركبات ذات صيغة محددة.

يقع النيكل في السلسلة الكهرحركية بين الحديد والقصدير

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni \qquad E° = -0,24 \text{ فولط}$$

لذا فهو يذوب بسهولة في الحموض المعدنية لكنه لا يتفاعل مع حمض HNO_3 المركز وذلك لتشكيل غشاء واق يحول دون استمرار التفاعل.

إن درجة الأكسدة II هي المميزة للنيكل ولكنه يمكن لهذا العنصر تشكيل معقدات أو بعض المركبات تكون فيها درجة أكسدته —I، O، III و IV.

10-7-8 ـ مركبات النيكل الهامة

10-7-8-1 ـ الأوكسيد NiO

NiO جسم صلب أخضر اللون وهو يحضر بالتفكك الحراري للكربونات أو النترات أو الهيدروكسيد الموافقة وتبلغ نقطة انصهاره 1955°م.

إن NiO أوكسيد قاعدي لا يذوب في الماء أو القلويات لكنه ينحل في الحموض ليشكل الأملاح الموافقة لدرجة الأكسدة +II.

يتشكل ثنائي هيدروكسيد النيكل $Ni(OH)_2$ الأخضر اللون بإضافة محلول هيدروكسيد معدن قلوي إلى محلول ملح Ni^{2+}. لا ينحل $Ni(OH)_2$ في الماء أو في القلويات لكنه ينحل في الحموض.

10-7-8-2 ـ الأوكسيد Ni_2O_3

هو مركب أسود اللون يحضَّر بالتسخين البطيء، (300°م) للكربونات أو نترات النيكل (II). وهذا الأوكسيد عامل مؤكسد قوي، فهو يذوب في HCl محررا الكلور ويتفاعل مع الحموض الأوكسيجينية محررا O_2.

تجدر الملاحظة إلى أن درجة أكسدة النيكل في هذا المركب هي مزيج من الدرجتين II و IV. وبمعالجته بمؤكسد قوي كالكلور أو البروم في وسط قاعدي يتشكل المركب $Ni(OH)_3$.

لا ينتج من تفاعل $Ni(OH)_3$ مع الحموض أملاح الأيون Ni^{3+} وإنما أملاح الأيون Ni^{2+} :

$$2\ Ni(OH)_3 + 6\ HCl \longrightarrow 2\ NiCl_2 + Cl_2 + 6\ H_2O$$

10-7-9 ـ معقدات النيكل

يشكل النيكل (II) عدة معقدات يكون فيها عدد تسانده 4، 5 أو 6.

يتشكل الأيون $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$، ذو البنية ثمانية الوجوه، في المحاليل المائية للأيون Ni^{2+} وهو يتميز بلون أخضر. ويمكن أن يحصل الأمونيا NH_3 محل الماء جزئيا أو كليا في هذا الأيون المعقد. وللأيون $[Ni(CN)_5]^{3-}$ شكل هرم مربع، أما الأيون $[NiX_4]^{2-}$ فرباعي الوجوه. ومن أهم معقدات النيكل ذلك الذي يتشكل عند إضافة ثنائي الميثل غليوكسيم إلى محلول يحوي Ni^{2+} :

```
                    H ..... HO
                  /            \
H3C — C = N                     N = C — CH3
      |      \                 /    |
      |        →     Ni     ←       |
      |        ↗            \       |
H3C — C = N                     N = C — CH3
                  \            ↙
                   OH ...... O
```

ويستعمل هذا المعقد في الكشفين الكمي والكيفي للنيكل.

10-8 ـ مجموعة المعادن البلاتينية

تشمل هذه المجموعة الروثينيوم (Ru)، الروديوم (Rh)، البلاديوم (Pd)، الأوسميوم (Os)، الايريديوم (Ir) والبلاتين (Pt).

10-8-1 ـ وجودها في الطبيعة ـ تحضيرها ـ خواصها الفيزيائية واستعمالاتها

تعتبر هذه المعادن من العناصر قليلة الوفرة في الطبيعة، ويحتل البلاتين المرتبة الأولى في هذه المجموعة من حيث وفرته بالرغم من أنها لا تتجاوز 10^{-6} % وزنا من القشرة الأرضية بينما تتراوح نسب العناصر الأخرى للفصيلة بين 10^{-7} % و 10^{-9} % وزنا.

توجد المعادن البلاتينية في الطبيعة في الحالة الحرة أو على شكل مركبات مع الكبريت أو الزرنيخ مثل $PtAs_2$، RuS_2 أو متحدة مع بعضها على شكل أشابات مثل Os—Ir أو في العديد من خامات المعادن الأخرى مثل خامات النيكل والنحاس التي هي على شكل مركبات كبريتية.

يتطلب استحصال المعادن البلاتينية من الخامات الطبيعية العديد من العمليات التقنية المعقدة مما يفسر ارتفاع ثمنها.

نذكر على سبيل المثال طريقة استحصال المعادن البلاتينية من خامات النيكل والنحاس الموجودة في جنوب افريقيا، إذ يتم تخليص الخامات من الرمل بطرق هيدروميكانيكية (مثل التعويم وغيره) ثم يصهر الناتج مع الحجر الكلسي والفحم الحجري والرمل ويعالج بعد ذلك في محوِّل بسمر. يصب السائل الناتج عن العملية الأخيرة على شكل قوالب متكونة أساسا من كبريتيدات النيكل والنحاس المشوبة بالمعادن البلاتينية والتي تستعمل كـأنـود في عمليـة تحليل كهربائي في محلول حمضي(H_2SO_4)حيث يترسب النحاس على الكاثود ويبقى النيكل في المحلول؛ أما المعادن البلاتينية فتبقى عالقة بالآنود.

لفصل المعادن البلاتينية بعضها عن بعض، تجرى العديد من العمليات المعقدة التي يعتمد جلها على الطرق الكيميائية الكلاسيكية.

يتضمن الجدول (10-16) أهم الخواص الفيزيائية للمعادن البلاتينية

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
العدد الذري	44	45	46	76	77	78
الوزن الذري	101,07	102,91	106,4	190,2	192,22	195,09
الكثافة	12,30	12,42	12,03	22,7	22,65	21,45
نقطة الانصهار(°م)	2310 ≃	1960	1552	3050 ≃	2443	1769
نقطة الغليان (°م)	4200 ≃	3900	3170	4600 ≃	4500 ≃	3800 ≃
نصف القطر الذري، (Å)	1,338	1,342	1,37	1,35	1,35	1,388
نصف القطر الأيوني (A°) M^{2+}	0,85	–	0,88	–	–	–
M^{3+}	0,77	0,78	–	–	–	–
M^{4+}	0,71	0,71	0,73	0,75	0,75	0,76
M^{8+}	–	–	–	0,54	–	–
كمون التأين (eV) الأول	7,37	7,46	8,31	8,7	9,1 ≃	9
الثاني	16,76	18,10	19,7	15	16 ≃	18,60
الثالث	28,46	31,10	32,9	25	27	28,5

الجدول (10-16)
أهم الخواص الفيزيائية للمعادن البلاتينية

تتميز المعادن البلاتينية في حالتها الحرة المتراصة، ببريق معدني أبيض فضي، وبارتفاع نقاط انصهارها ودرجات غليانها وهي تنقسم، كما هو مبين في الجدول السابق، إلى مجموعتين : الأولى خفيفة وهي Ru، Rh و Pd والثانية ثقيلة وهي Os، Ir و Pt. إن معادن الروثينيوم والبلاديوم والبلاتين قابلة جيدا للسحب والطرق بينما تكون العناصر الثلاثة الأخرى أكثر قساوة وقابلية للكسر. والبلاتين أكثر هذه العناصر استعمالا إذ يستخدم في صنع بعض الأدوات المخبرية وبعض الأجهزة الصناعية الكيميائية والكهربائية.

ونظرا للخمول الكيميائي الكبير للايريديوم والبلاتين لقساوتهما العالية، استخدمت الاشابة المكونة من 90 % بلاتين و 10 % من إيريديوم لصنع المتر والكيلوغرام العياريين المحفوظين في جنيف.

10-8-2 ـ الخواص الكيميائية للمعادن البلاتينية

تصنف المعادن البلاتينية عادة في ثلاث ثنائيات، تضم الثنائية الأولى الروثينيوم والاوسميوم والثانية الايريديوم والروديوم أما الثالثة فتحتوي على البلاديوم والبلاتين.

أ ـ للروثينيوم والأوسميوم عدة درجات أكسدة أعلاها VIII+ وأصغرها II— مع ملاحظة أن الأوسميوم (VIII) أكثر ثباتا من الروثينيوم (VIII). كما أن درجات الأكسدة

(IV) و (VI) بالنسبة لهذين العنصرين أكثر ثباتا من الدرجات (V) و (VII) التي تميل إلى التأكسد والاختزال الذاتيين؛ ودرجة الأكسدة المميزة للعنصرين هي (+III) للروثينيوم و (IV) للأوسميوم.

ب ـ لا تعرف درجة الأكسدة (IV) لعنصرين الثنائية الثانية (Rh و Ir) وتكون الدرجة (+IV) هي أعلى درجات الأكسدة الثابتة إلا أن درجتي الأكسدة (III) و (IV) هما المميزتان للايريديوم، أما الروديوم فدرجة الأكسدة (III) هي المميزة له.

ج ـ درجات الأكسدة العالية غير ثابتة في حال الثنائية الثالثة (Pt ،Pd)، إلا أنه تعرف بعض مركبات للبلاتين يكون فيها هذا العنصر بدرجتي الأكسدة (V) و (VI) ودرجتا الأكسدة (+II) و (+IV) هما المميزان لعنصري هذه الثنائية.

د ـ تتميز المعادن البلاتينية وخاصة منها البلاديوم والبلاتين بامتصاصها حجوما كبيرة من الغازات خاصة منها الهيدروجين. فحجم واحد من البالاديوم يمتص 700 حجما من الهيدروجين مما يجعلها كثيرة الاستعمال في الوساطة الكيميائية (تفاعلات الهدرجة) خاصة عندما تكون مجزأة، كما يستخدم البالاديوم في تنقية الهيدروجين الجزيئي بطريقة الانتشار. ويتناقص امتصاص المعادن البلاتينية للغازات بارتفاع درجات الحرارة وانخفاض الضغط.

هـ ـ تشكل المعادن البلاتينية جميعها مركبات ثنائية مع الأوكسيجين والكبريت والفوسفور وخاصة مع الهالوجينات كما أنها تشكل عددا كبيرا من المعقدات.

و ـ لا يتأثر الروثينيوم والأوسميوم بالحموض المعدنية في درجة أقل من 100°م لكنها تذوب عند صهرها مع القلويات بوجود مؤكسدات قوية مثل Na_2O_2.

ز ـ لا يتأثر الروديوم والايريديوم بالحموض في الشروط العادية، لكنهما ينحلان في HCl المركز تحت ضغط من الأوكسيجين كما أنهما لا يذوبان، وهما في الحالة المتراصة، في الماء الملكي لكن ينحل الروديوم المسحوق في الماء الملكي وفي H_2SO_4 المركز والساخن.

ح ـ يتميز البلاديوم والبلاتين بنشاط كيميائي جيد بالمقارنة مع بقية عناصر المعادن البلاتينية. فالبلاديوم ينحل في HNO_3 مشكلا $Pd^{IV}(NO_3)_2(OH)_2$، لكن البلاتين لا يتأثر بالحموض، وكلاهما ينحلان جيدا في الماء الملكي كما أنهما يتأثران بمصهور من أكاسيد المعادن القلوية وخاصة منها فوق الأكاسيد. ويتفاعلان مع F_2 و Cl_2 في درجات حرارة عالية.

ط ـ يشكل كل من البلاديوم والبلاتين، مع أحادي أوكسيد الكربون كربونيلات عديدة النوى (polynuclear)، بينما لا تشكل بقية العناصر البلاتينية معه إلا مركبات ثنائية.

ك ـ يعتبر الأوكسيدان RuO_4 و OsO_4 من أهم أكاسيد المعادن البلاتينية وهي طيارة وسامة وتشابه في رائحتها الأوزون ولها بنية رباعي وجوه.

10-9 ـ مجموعة النحاس

تشمل هذه الفصيلة عناصر النحاس والفضة والذهب التي تتميز بتركيب إلكتروني خارجي $(n-1)d^{10}ns^1$. ونظرا لهذا التركيب الالكتروني، يمكن لهذه العناصر أن تكون أحادية التكافؤ كما هو حال العناصر القلوية إلا أن التقارب في سويات الطاقة ns و (n—1)d يسمح لها أن تأخذ بالاضافة للدرجة (I+)، درجتي الأكسدة (II+) و (III+) ويتبين من السلوك الكيميائي لهذه العناصر أن درجة الأكسدة (I+) هي المميزة للفضة والدرجة (II+) هي المميزة للنحاس والدرجة (III+) هي المميزة للذهب.

تجدر الاشارة إلى أن النحاس يشكل بعض المركبات التي يكون فيها بدرجة الأكسدة (I+) وهي ثابتة إلى حد ما في الحالة الصلبة.

تتميز عناصر فصيلة النحاس بصغر حجمها وبكبر شحنة نواتها، بالمقارنة مع العناصر الانتقالية الأخرى، مما يفسر ارتفاع قيم طاقات تأينها وانخفاض كهرإيجابيتها.

10-9-1 ـ وجودها في الطبيعة ـ تحضيرها واستعمالاتها

يوجد النحاس في الطبيعة بوفرة تقارب 0,01 % وزنا من القشرة الأرضية. ويعتبر الكوبريت (Cuprite) Cu_2O والشالكوسيت (Chalcocite) CuS_2 والشالكوبريت (Chalcoprite) $CuFeS_2$ والملاكيت (malachite) $(CuOH)_2CO_3$ من أهم خامات النحاس.

يعد كل من الفضة والذهب من العناصر النادرة في الطبيعة وتبلغ وفرتها بالترتيب حوالي 4×10^{-6} و 5×10^{-7} %. تصادف الفضة على شكل مركبات أهمها Ag_2S (الأرجيروز) و $Ag_2S.Sb_2S_3$ والتي تكون غالبا مرافقة لخامات الرصاص والزنك والنحاس بينما يوجد الذهب في الطبيعة، بالاضافة إلى الحالة الحرة، على شكل مركب مع خامات التلوريوم والحديد والرصاص والنحاس.

10 – 9 – 1 – 1ـ استخلاصات النحاس من خاماته

يستحصل النحاس بطريقتين أساسيتين وذلك حسب تركيب المادة الأولية :

أ ـ فبالنسبة للمركبات الأوكسجينية للنحاس يتم الاختزال بالفحم.

ب ـ ولاستحصال النحاس من خاماته الحديدية الكبريتية ($CuFeS_2$) تحرق هذه الخامات

بشكل محدود فيتحول جزء من Cu_2S إلى Cu_2O الذي يتفاعل مع القسم الباقي من Cu_2S وينتج النحاس الحر :

$$2\ Cu_2S + 3\ O_2 \rightleftharpoons 2\ Cu_2O + 2\ SO_2$$

$$2\ Cu_2O + Cu_2S \rightleftharpoons 6\ Cu + SO_2$$

أما الحديد المرافق للنحاس في المركب $CuFeS_2$، فيبقى بشكل FeO أثناء العمليتين السابقتين ويتم تحويله إلى سيليكات $FeSiO_3$ بتفاعله مع أوكسيد السيليكون SiO_2 الذي يضاف مع الفحم للخام الأولي :

$$FeO + SiO_2 \rightleftharpoons FeSiO_3$$

تبلغ نقاوة النحاس المحضر حسب هذه الطريق 98 % وللحصول عليه نقيا جدا تستخدم إحدى الطريقتني التاليتين :

أ - الأكسدة بالهواء الساخن : تتم أكسدة جزء من النحاس (بنقاوة 98 %) بأوكسيجين الهواء فيتكون الأوكسيد Cu_2O الذي يذوب في النحاس المصهور الذي لم يؤكسد بعد. يتخلى Cu_2O عن أوكسيجينه في هذا المزيج للمعادن المرافقة للنحاس على شكل إشابات سهلة الأكسدة ويختزل ما تبقى من الأوكسيد Cu_2O بالنحم. تبلغ نقاوة النحاس الناتج بهذه الطريقة 99,5 %.

ب - التحليل الكهربائي : تجري هذه العملية في خلية كهربائية يكون فيها الآنود من النحاس المشوب (98 %) والكاثود من النحاس النقي. يغمس كل من الآنود والكاتود في محلول حمضي (H_2SO_4) لكبريتات النحاس ($CuSO_4$) فينتقل النحاس أثناء هذه العملية من الآنود إلى الكاثود، اما الاشابات فمنها ما يبقى عالقا بالآنود (خاصة الحديد) ومنها ما يترسب على شكل كبريتات عديمة الذوبان. تبلغ نقاوة النحاس المستحضر بهذه الطريقة 99,99 %.

10-9-1-2 - استخلاص الفضة والذهب من خاماتها

تستحضر الفضة من خاماتها بطرق عديدة أهمها :

أ - تسحق خامات الفضة ثم تعالج بكمية مفرطة من سيانيد الصوديوم بوجود الأوكسيجين :

$$2\ Ag + 4\ NaCN + H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2\ Na[Ag(CN)_2] + 2\ NaOH$$

$$Ag_2S + 5\ NaCN + H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2\ Na[Ag(CN)_2] + NaSCN + 2\ NaOH$$

ثم يتم ترسيب الفضة بواسطة الزنك المسحوق :

$$2\ Na[Ag(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2\ Ag$$

ب - تسخن الخامة في الدرجة 450 إلى 500°م وتضاف إليها كمية من الزنك، فيتكون طوران، طور سفلي متكون من الرصاص المشع بالزنك وطور علوي متكون من

الزنك المشبع بالفضة والرصاص يفصل الطوران عن بعضهما ثم يفصل الزنك بدوره من الطور العلوي بالتقطير أو بالأكسدة ببخار الماء، ثم يصهر الخليط Ag—Pb ويؤكسد الرصاص بإمرار تيار من الهواء وبذلك تبقى الفضة مع بعض الشوائب ثم تتم تنقيتها بالتحليل الكهربائي.

يستخلص الذهب من خاماته حاليا خاصة باستعمال طريقة السيانيد كما هو الشأن في استحصال الفضة :

$$4\ Au + 8\ NaCN + 2\ O_2 + 4\ H_2O \longrightarrow 4\ Na[Au(CN)_2] + 4\ NaOH$$

يرسب الذهب بعد ذلك باختزاله بالزنك ثم ينقى من الزنك بمعالجته بحمض H_2SO_4 ثم بالتحليل الكهربائي.

النحاس من المعادن القليلة التي تجد العديد من التطبيقات وهو في حالته النقية. ويرجع ذلك إلى ناقليته العالي للكهرباء وللحرارة بالاضافة إلى سهولة تحضيره وسحبه وطرقه ولحمه وطليه وعزله ومقاومته العالية للكسر.

يستخدم النحاس في صنع الأسلاك والنواقل الكهربائية والأنابيب كما يستعمل كحفاز في تفاعلات الأكسدة، وتستخدم مركباته في تحضير الأصبغة ومبيدات الحشرات.

يستعمل 30 % تقريبا من الانتاج العالمي للنحاس لتحضير عدة أنواع من الاشابات نذكر منها الشبه (Zn—Cu) والبرونز (Sn—Cu) والكونستانتان (Mn—Ni—Cu).

تستعمل الفضة في صنع الحلي والنقود والأواني المنزلية والمرايا وكذلك في صنع بعض الأدوات المخبرية والطبية، كما أنها تستعمل في الحفز الكيميائي. تتمتع محاليل الفضة بخواص معقمة وتستعمل هاليداتها في صنع أفلام التصوير، وأملاحها السياندرية في التفضيض (الطلاء بالطريقة الكهربائية)، كما يستعمل نترات الفضة في الكيمياء التحليلية، وكلورات الفضة في صناعة المفرقعات.

يعتبر الذهب حاليا أحد الركائز الهامة لتغطية العملة الورقية المتداولة. وتستعمل كميات أخرى (حوالي 1300 طن سنويا) في صناعة الحلي، وفي طب الأسنان وفي صك النقود والميداليات.

ويستخدم الذهب في بعض أنواع اللحام الخاصة (على شكل إشابة Au—Ni—Cu) وفي صنع إشابات. مقاومة للتآكل، وفي عدة مجالات أخرى (أجهزة إلكترونية وكهربائية).

10-9-2 ـ الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة النحاس

النحاس، في الحالة الحرة والنقية، أحمر اللون، وهو لين وقابل للطرق والسحب كما أنه يتميز بناقلية كهربائية وحرارية عالية وتنخفض هذه الخاصة بصورة ملحوظة عندما يكون النحاس مشوبا.

والفضة معدن أبيض اللون، شديد اللمعان وهو ألين من النحاس لكنه أكثر صلابة من الذهب وهي أكثر المعادن ناقلية للكهرباء والحرارة.

والذهب معدن أصفر اللون ذو بريق وهو متوسط الليونة وله ناقلية كهربائية عالية نسبيا لكنها أقل من ناقلية النحاس أو الفضة.

يتميز الذهب من بين المعادن بكثافة مرتفعة (19،43) وهو أكثر المعادن إطلاقا قابلية للطرق والسحب إذ يمكن طرقه على شكل صفائح رقيقة تبلغ سماكتها 10^{-4} مم وسحبه على شكل أسلاك رقيقة جدا (يمكن الحصول على 2 كم من الأسلاك باستعمال غرام واحد من الذهب) ونورد في الجدول(10-17)بعض الخواص الفيزيائية لفصيلة النحاس.

Au	Ag	Cu	
79	47	29	العدد الذري
19,43	10,50	8,92	الكثافة
1063	961	1083	نقطة الانصهار (°م)
2970	2210	2595	نقطة الغليان (°م)
40	59	57	الناقلية الكهربائية (الزئبق=1)
35	49	46	الناقلية الحرارية (الزئبق=1)
2,5	2,7	3,0	القساوة (الماس=10)
مكعب ممركزالوجوه	مكعب ممركزالوجوه	مكعب ممركزالوجوه	البنية البلورية
1,44	1,44	1,28	نصف القطر الذري (A°)
1,37	1,26	0,96	نصف القطر الأيوني M^+
-	-	0,69	(A°) M^{2+}
0,85	-	-	M^{3+}
9,23	7,58	7,73	كمون التأين الأول
20,5	21,5	20,3	(eV) الثاني
30,5	34,8	36,8	الثالث
270 -	193 -	173 -	الألفة الالكترونية (كيلو جول/مول)
1,68	0,80	0,52	الكمون النظامي $E°$ M^+/M
-	-	0,34	(فولط) M^{2+}/M
1,50	-	-	M^{3+}/M

الجدول (10-17)

أهم الخواص الفيزيائية لعناصر النحاس

10-9-3 ـ الخواص الكيميائية لعناصر مجموعة النحاس

تتميز عناصر مجموعة النحاس بنشاط كيميائي ضعيف نسبيا وتتناقص هذه الخاصة بسرعة من النحاس إلى الفضة ثم الذهب.

لا يتأثر كل من الفضة والذهب بالهواء أما النحاس فيتأثر بالرطوبة مشكلا طبقة من كربونات النحاس القاعدية.

ويتفاعل الأوكسيجين مع النحاس بالتسخين بينما لا يؤثر في الفضة والذهب.

لا تتفاعل عناصر فصيلة النحاس مع الهيدروجين والنيتروجين والكربون حتى في الدرجات العالية من الحرارة، ولكن النحاس والفضة يتفاعلان مع الكبريت كما تتفاعل عناصر الفصيلة مع الهالوجينات، وماء الكلور بشروط معينة.

عناصر هذه المجموعة أقل كهرإيجابية من الهيدروجين لذلك فهي لا تنحل في الحموض المعدنية غير المؤكسدة والممددة لكنها، باستثناء الذهب، تذوب في الحموض المركزة والمؤكسدة (مثل HNO_3 و H_2SO_4). أما الذهب فلا ينحل إلا في الأوساط المؤكسدة القوية جدا مثل محلول HCl المشبع بالكلور أو الماء الملكي.

ولا تتأثر عناصر مجموعة النحاس بالقواعد حتى القوية منها. والخاصة المميزة لمعظم مركبات هذه العناصر هي سهولة اختزالها إلى المعدن الحر.

وتميل هذه العناصر إلى تشكيل عدة معقدات وخاصة مع أيون السيانيد.

10-9-4 ـ مركبات النحاس

10-9-4-1 ـ الأكاسيد Cu_2O و CuO

يعرف للنحاس أوكسيدان Cu_2O و CuO. يتكون Cu_2O بتسخين النحاس أو أوكسيد النحاس (II) في درجة عالية من الحرارة (1000°م)، لكنه يحضر نقيا بتسخين مزيج من النحس وأوكسيد النحاس (II) :

$$Cu + CuO \longrightarrow Cu_2O$$

أو بمعالجة محلول Cu^{++} بسكر العنب (glucose).

يكون Cu_2O على شكل مسحوق أحمر اللون وهو لا يذوب في الماء لكنه سهل الذوبان في محلول الأمونيا وفي المحاليل المركزة للحموض الهالوجينية مكونا المعقدات $[Cu(NH_3)_2]^+$ و $[CuX_2]^-$ عديمة اللون. ينحل Cu_2O في الحموض الأوكسيجينية الممددة مؤديا إلى تكوين Cu^{2+} ويترسب النحاس :

$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

كما أنه يتفاعل مع حمض HCl مشكلا راسبا من CuCl يذوب في كمية زائدة من الحمض ويرجع هذا إلى تشكيل حموض كلورو نحاسية معقدة :

$$Cu_2O + 2\,HCl \longrightarrow 2\,CuCl + H_2O$$

$$CuCl + HCl \longrightarrow H\,[CuCl_2]$$

$$CuCl + 2\,HCl \longrightarrow H_2\,[CuCl_3]$$

يتفاعل HNO_3 بعنف مع Cu_2O مكونا نترات النحاس (II) ومزيجا من أكاسيد النيتروجين.

يستعمل Cu_2O لتلوين الزجاج بالأحمر ولطلاء المراكب البحرية وكمبيد للحشرات.

أما أوكسيد النحاس CuO فيحضَّر في المخبر بالتفاعل المباشر بين النحاس والأوكسيجين (في الدرجة 300°م) أو بالتفكك الحراري لكربونات أو نيترات أو هيدروكسيد النحاس، كما أنه يحضر صناعيا بتكليس المالاكيت.

يكون CuO على شكل بلورات سوداء، تتفكك في درجة حرارة عالية (1000-1200°م) :

$$2\,CuO \longrightarrow Cu_2O + 1/2O_2$$

ويتحول إلى النحاس المعدني بتسخينه مع عامل مختزل.

يتصف CuO بسلوك قاعدي مميز فهو يتفاعل مع معظم الحموض مشكلا أملاح النحاس (II)، كما أنه يقوم بدور عامل مؤكسد في الكيمياء التحليلية العضوية.

يستعمل CuO في تلوين الزجاج والخزف باللون الأخضر أو الأزرق. يُتوقع، نظريا، وجود هيروكسيدين للنحاس، Cu(OH) و $Cu(OH)_2$، لكن حاليا لا يعرف إلا الهيدروكسيد $Cu(OH)_2$. وبإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم إلى محلول بارد من ملح Cu^{++} تترسب مادة هلامية زرقاء اللون توافق الصيغة $Cu(OH)_2$ حسب التفاعل التالي :

$$CuSO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

يمكن عزل هذا الراسب بالترشيح، ولكن يصعبب تجفيفه بصورة تامة ويتحول بالتسخين إلى CuO. للهيدروكسيد $Cu(OH)_2$ سلوك مذبذب ضعيف، فهو ينحل في القواعد القلوية المركزة ويتدرج لون المحلول من الأزرق الفاتح إلى الأزرق الداكن بزيادة تركيز القاعدة، ويعود هذا إلى تشكيل أيون النحاسات CuO_2^{2-} حسب التفاعل التالي :

$$Cu(OH)_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CuO_2 + 2\,H_2O$$

وبتمديد المحلول، يتفكك الملح Na_2CuO_2 ليعطي راسبا $Cu(OH)_2$ مما يدل على أن الصفة الحمضية لهيدروكسيد النحاس (II) ضعيفة جدا. ينحل $Cu(OH)_2$ في الحموض أيضا ويشكل أملاح Cu^{2+} ويرجع اللون الأزرق لمحاليل النحاس (II) إلى تميه هذا الأيون بأربعة أو ستة جزيئات ماء $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ و $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

وبإضافة NH_3 إلى محلول Cu^{2+}، يترسب الهيدروكسيد $Cu(OH)_2$ الذي ينحل بدوره بزيادة تركيز الأمونيا ويصبح لون المحلول أزرق داكنا نتيجة تشكيل المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

10-9-4-2 - المركبات الهالوجينية للنحاس

تعرف للنحاس عدة مركبات هالوجينية موافقة لدرجتي الأكسدة +I و +II ونورد هذه الهاليدات في الجدول (10-18)

المركب	اللون	نقطة الانصهار، °م	حرارة التكون كيلو جول/مول	طريقة التحضير
CuCl	أبيض	434	135 -	Cu^{++} + HCl(مركز)+SO_2أو $KClO_3$
CuBr	أبيض	490	105 -	Cu^{++} + HBr + SO_2
CuI	أبيض	600	68 -	Cu^{++} + I^- + SO_2
CuF_2	أبيض	785	543 -	Cu + F_2 في الدرجة 400°م
$CuCl_2$	بني	يتفكك	260 -	$2\ H_2O$ $CuCl_2$ + $SOCl_2$
$CuBr_2$	أسود	يتفكك	142 -	$CuCO_3$ + HBr

الجدول (10-18)
هاليدات النحاس

يمكن تحضير CuCl مخبريا بإمرار تيار من SO_2 من محلول يحوي كبريتات النحاس و NaCl :

$$2\,CuSO_4 + 2\,NaCl + SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,\underset{\downarrow}{CuCl} + 2\,NaHSO_4 + H_2SO_4$$

لا يذوب CuCl في الماء، لكنه ينحل في كمية زائدة من HCl المركز فتتشكل المعقدات $[CuCl_2]^-$ و $[CuCl_3]^=$ و $[CuCl_4]^{3-}$ كما أنه ينحل في الأمونيا ويتشكل $CuCl.NH_3$ العديم اللون في معزل عن الهواء والذي يصبح لونه أزرق بتعرضه للهواء.

يتحول $CuCl$ بفعل الهواء والرطوبة إلى $CuCl_2.3\ CuO.3\ H_2O$ أخضر اللون.

يشابه كل من $CuBr$ و CuI في سلوكهما $CuCl$ فهما يشكلان معقدات مع الأمونيا ومع الحموض الهالوجينية ومع هاليدات المعادن القلوية.

يتبلور $CuCl_2$ من محاليله المائية في درجة حرارة تتراوح بين 26°م و 42°م على شكل إبر زرقاء توافق الصيغة $CuCl_2.2\ H_2O$ التي تتحول إلى اللون الأخضر الداكن بفعل الرطوبة.

ينحل $CuCl_2$ جيدا في الماء وفي العديد من المحلات العضوية. ويتشكل المعقد $CuCl_2.6\ NH_3$ بإمرار غاز الأمونيا الجاف بمحلول $CuCl_2$ في أسيتات الايثيل.

للمركب $CuCl_2$ عدة استعمالات في الصناعة الكيميائية (مثل تحضير الأصبغة) وفي الطب.

10-9-4-3 ـ كبريتات النحاس (II) : $CuSO_4$

يعتبر $CuSO_4$ أهم أملاح النحاس نظرا لتعدد تطبيقاته العملية وتوفر وجوده في الطبيعة. يحضر هذا الملح بعدة طرق نذكر منها :

- التفاعل المباشر بين H_2SO_4 المركز والساخن مع النحاس :

$$2\ H_2SO_4 + Cu \rightleftharpoons CuSO_4 + 2\ H_2O + SO_2$$

- التفاعل بين H_2SO_4 الممدد والساخن مع النحاس وبإمرار تيار من الهواء في المحلول :

$$H_2SO_4 + Cu + 1/2O_2 \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$$

- تأثير H_2SO_4 على أوكسيد النحاس الناتج من حرق كبريتيد النحاس CuS الطبيعي :

$$CuO + H_2SO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$$

إن $CuSO_4$ مسحوق أبيض اللون في الحالة اللامائية وتبلغ كثافته 3,64 وهو شديد الميل لامتصاص الرطوبة حيث يتحول لونه إلى الأزرق، وتصبح صيغته $CuSO_4.5\ H_2O$ (الزاج الأزرق).

يتخلى $CuSO_4.5\ H_2O$ عن مائه تدريجيا بالتسخين :

$$CuSO_4.5\ H_2O \xrightarrow{110°م} CuSO_4.H_2O + 4\ H_2O$$

$$CuSO_4.5\ H_2O \xrightarrow{230°م} CuSO_4 + 5\ H_2O$$

ويتفكك $CuSO_4$ اللامائي أخيرا برفع درجة الحرارة :

$$CuSO_4 \xrightarrow{650°م} CuO + SO_2 + 1/2O_2$$

يستخدم كبريتات النحاس كمجفف للمركبات الكيميائية وللكشف عن الماء ولو كانت كميته ضئيلة.

ينحل $CuSO_4.5\ H_2O$ جيدا في الماء (33 غ في 100 غ ماء بالدرجة 15°م) ويستعمل في صناعة البطاريات والأصبغة، كما يستخدم في الطلي الكهربائي وتحضير مبيدات الطحالب والحشرات.

10-9-5 ـ محاليل ومعقدات النحاس

10-9-5-1 ـ درجة الأكسدة (I+)

يوجد النحاس أحادي التكافؤ غالبا في المركبات الصلبة وتكون معظم مركباته عديمة أو ضعيفة الذوبان في الماء (مثل CuClو CuCN و CuSCN) إذ لا يتعدى تركيز Cu^+ في الماء 10^{-2}.

Cu^+ غير ثابت وهو بتأكسد ويُختزل ذاتيا بسهولة كما يتبين من قيم كمونات المساري لأنصاف التفاعلات التالية :

$$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E° = 0,52 \text{ فولط}$$

$$Cu^{++} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad E° = 0,153 \text{ فولط}$$

مما يؤدي إلى التوازن :

$$2\ Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + Cu \qquad E° = 0,37 \text{ فولط}$$

الذي تبلغ قيمة ثابته $K = \dfrac{[Cu^{++}]}{[Cu^+]^2} = 10^6$

غير أن هذا التوازن ينزاح إلى اليسار بوجود بعض الأيونات مثل I^- الذي يشكل مع Cu^+ الملح CuI عديم الذوبان في الماء أو CN^- الذي يشكل المعقد الثـابت $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

لا يعرف سبب واضح لعدم ثبات الأيون Cu^+ في الماء، فاعتمادا على البنية الالكترونية للأيون $Cu^+(d^{10})$ التي تعرف بثباتها فمن المفروض أن يتمتع هذا الأيون باستقرار كبير في الماء، لذلك يمكن تفسير عدم ثبات Cu^+ بالاعتماد على صغر طاقة تميهه بالمقارنة مع طاقة تميه Cu^{++} إذ يتحول Cu^+ بسهولة إلى Cu^{++}.

إن الكثافة الالكترونية للأيون Cu^+ أقل من الكثافة الالكترونية للأيون Cu^{++} مما يجعل طاقة التجاذب بين الأيون وجزيئات الماء أصغر بكثير في حالة Cu^+ مما هي عليه في حالة Cu^{++}.

تميل أملاح النحاس (I) إلى تشكيل معقدات مع كثير من الأيونات السالبة (مثل CN^- في $[Cu(CN)_2]^-$ و SCN^- في $[Cu(SCN)_4]^{3-}$ و Cl^- في $[CuCl_3]^{2-}$ والأمونيا في $[Cu(NH_3)_2]^+$).

10-9-5-2 ـ درجة الأكسدة (+II)

يتميز النحاس (II) بميله الشديد لتشكيل معقدات، والدليل على ذلك أن معظم أملاحه تترسب من محاليلها على شكل مركبات مميهة، كما أن تلك الأملاح تشكل عند إذابتها في الماء الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ حيث تحتل أربعة جزيئات ماء رؤوس مربع يحتل مركزه أيون النحاس. ويكون جزيئا الماء الآخران على بعد أكبر مما هي عليه الجزيئات الأربعة الأولى.

إذا اعتبرنا سلوك النحاس (I) مع الماء مشابها لسلوكه مع الأمونيا، يمكن افتراض وجود المعقد $[Cu(H_2O)_2]^+$ في محاليل النحاس (I) ولكن هذه الدرجة من التميه غير كافية لتثبيت الأيون Cu^+ في محاليله على عكس الأيون Cu^{++} الذي يستطيع الارتباط مع ستة جزيئات ماء، والأمر الذي يدعم ثبات Cu^{++} في الماء بالمقارنة مع Cu^+ في المُحل نفسه.

وبإضافة لواقط إلى المحاليل المائية للنحاس (II)، تستبدل جزيئات الماء تدريجيا بتلك اللواقط. فيستبدل مثلا الماء بالأمونيا، وتتشكل المعقدات $[Cu(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ حيث لا تتجاوز قيمة x الأربعة ويمكن الحصول على المعقد $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ و $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ هما أكثر المعقدات النشادرية للنحاس (II) شيوعا. ويستخدم $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ المتميز بلونه الأزرق الداكن للكشف عن النحاس (II).

وتعرف أيضا للنحاس (II) معقدات يكون فيها عدد التساند 5 مثل $[CuCl_5]^{3-}$ و $[CuBr_5]^{3-}$ و $[CuCl_2Br_3]^{3-}$.

تتشكل المعقدات السيانيدية للنحاس (II) بإضافة كمية زائدة من CN^- إلى محلول Cu^{2+}. ونذكر على سبيل المثال $K_2[Cu(CN)_4]$.

10-9-6 ـ مركبات الفضـة

تكون الفضة في معظم مركباتها أحادية التكافؤ وفي حالات نادرة جدا ثنائية التكافؤ.

لا تتحد الفضة، في الحالة المتراصة، مع الأوكسيجين في الشروط الطبيعية. لكنها تتحد بسهولة مع الكبريت والهالوجينات والهيدروجين. ولا تتأثر الفضة بالمحاليل الحمضية

غير المؤكسدة. تنحل الفضة، بدرجة محدودة، في الماء الحاوي على الأوكسيجين حسب التفاعل التالي :

$$2\,Ag + H_2O + O_2 \longrightarrow 2\,Ag^+ + 2\,OH^-$$

الذي يؤدي إلى ارتفاع pH وسط التفاعل.

تنحل الفضة في الحموض المؤكسد مثل HNO_3 و H_2SO_4 المركز والساخن.

10-9-6-1 ـ الأكاسيد Ag_2O و AgO

يترسب هيدروكسيد الفضة Ag(OH) بإضافة الأيونات OH^- لمحلول Ag^+ وهو غير ثابت، ويتحول إلى الراسب الأسود Ag_2O :

$$Ag^+ + OH^- \longrightarrow AgOH$$

$$2\,AgOH \longrightarrow Ag_2O + H_2O$$

يتميز Ag_2O الرطب بسلوك قاعدي واضح، وهذا راجع إلى إمكانية عكس التفاعلات السابقة إلى حد ما.

لا ينحل Ag_2O في الماء (0,05 غ في لتر ماء بالدرجة العادية من الحرارة) كما أنه يتفكك بالتسخين في الدرجة 300°م :

$$2\,Ag_2O \longrightarrow 4\,Ag + O_2$$

يذوب Ag_2O في كمية زائدة من المحلول المائي للأمونيا نتيجة تشكيل المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$. وبترك هذا المحلول مدة طويلة، تترسب مادة سوداء سهلة التفرقع لم تحدد صيغتها بصورة دقيقة ويعتقد أنها Ag_3N.

يختزل Ag_2O بالهيدروجين ابتداء من الدرجة 100°م، كما أنه يتفاعل بشدة مع الماء الأوكسيجيني في درجة الحرارة العادية :

$$Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2\,Ag + H_2O + O_2$$

يمتص Ag_2O ثنائي أوكسيد الكربون الموجود في الهواء مكونا كربونات الفضة Ag_2CO_3.

أما الأوكسيد AgO فينتج من أكسدة Ag_2O في وسط قاعدي ساخن بواسطة $KMnO_4$ أو NaOCl. وهذا الأوكسيد مسحوق أسود ذو مغناطيسية عكسية خلافا لما هو متوقع (السلوك المغناطيسي الطردي الراجع إلى البنية d^9) وقد دلت الدراسات، باستعمال انعراج النوترونات، أن الصيغة الحقيقية لهذا الأوكسيد هي $Ag^IAg^{III}O_2$.

10-9-6-2 ـ المركبات الهالوجينية للفضة

تعرف للفضة هاليدات توافق الصيغة AgX (X=F، Cl، Br أو I) بالاضافة إلى المركب AgF_2.

يتضمن الجدل (10-19) بعض خواص هذه المركبات.

المركب	اللون	الكثافة	نقطة الانصهار(°م)	الذوبانية في الماء مول/لترفي25°م	حرارة التكون كيلو جول/مول
AgF	أبيض	5,85	435	عالية	195,10 –
AgCl	أبيض	5,56	450	10^{-5}×1,31	125,04 –
AgBr	أبيض مصفر	6,47	419	10^{-6}×0,72	99,07 –
AgI	أصفر	5,68	558		64,12 –

الجدول (10-19)
بعض خواص هاليدات الفضة

ينتج AgF من إذابة Ag_2O في الحمض HF ويتبلور مع أربعة جزيئات ماء. وهو شديد الميل في حالته اللامائية لامتصاص النشادر (844 حجما من NH_3 لحجم واحد من AgF).

يترسب AgCl بإضافة Cl^- إلى محاليل Ag^+، وهو يذوب في محلول الأمونيا ويتشكل $[Ag(NH_3)_2]^+$، كما ينحل في HCl المركز مشكلا المعقد $[AgCl_2]^-$.

يُختزل AgCl إلى الفضة الحرة بتسخينه في جو من الهيدروجين أو صهره في كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم.

يتحول AgCl إلى AgBr أو AgI بتفاعله مع Br^- أو I^-، كما يُستعمل AgCl في التصوير نظرا لشدة حساسيته للضوء.

يحضر AgBr بطريقة تحضير AgCl نفسها وهو لا ينحل إلا في محلول الأمونيا المركز وله حساسية كبيرة جدا للضوء. أما AgI فلا ينحل حتى في محلول الأمونيا المركز.

10-9-7 ـ معقدات الفضة

تعرف للفضة في درجات الأكسدة +I، +II، +III عدة معقدات ثابتة بالاضافة إلى المعقدات التي ذكرت سابقا. تشكل الفضة (+I) بصورة عامة العديد من المعقدات الثابتة في الحالة الصلبة أو في المحاليل.

والمعقدات $[AgL_2]^+$ (حيث L لاقط جزيئي) ذات البنية الخطية هي الأكثر ثباتا.

تتشكل المعقدات $[AgX_{n+1}]^{n-}$ و $[Ag_{n+1}X]^{n+}$ بمعالجة AgX بمحلول مركز من X^- أو من Ag^+ على التوالي :

$$AgX + nX^- \longrightarrow [AgX_{n+1}]^{n-}$$

$$AgX + nAg^+ \longrightarrow [Ag_{n+1}X]^{n+}$$

10-9-8 ـ مركبات الذهب

لا يتأثر الذهب بالهواء مهما كانت الظروف. بينما يتأثر بصورة محدودة بالحموض القوية (مثل HCl، HNO_3، H_2SO_4)، لكنه يذوب في الماء الملكي كما أن لمحاليل كلوريد الحديد (III) و H_3PO_4 و $HClO_3$ الساخنة تأثيرا عليه.

يتميز الذهب بدرجة الأكسدة (III) في معظم مركباته وهو يميل إلى تشكيل المعقدات وخاصة مع الهالوجينات و CN^- و SCN^- و $S_2O_3^=$ و NH_3.

تتفكك معظم مركبات الذهب بفعل عوامل الاختزال أو بالتسخين ويتشكل نتيجة لذلك الذهب في الحالة الحرة.

10-9-8-1 ـ أكاسيد وهيدروكسيد الذهب

يعرف للذهب أوكسيدان Au_2O و Au_2O_3 مع ملاحظة أن وجود Au_2O غير مؤكد. وينتج من إضافة أيونات OH^- لمحلول كلوريد الذهب (III) راسب بني صيغته $Au(OH)_3$. يتفكك هذا الهيدروكسيد بالتسخين في درجة حرارة أخفض من 150°م مشكلا أوكسيد الذهب (III) Au_2O_3 وهو جسم صلب أحمر بني.

لا يذوب Au_2O_3 في الماء، ويتفكك ابتداء من الدرجة 150°م محرر الأوكسيجين.

للهيدروكسيد $Au(OH)_3$ خواص مذبذبة فهو يذوب في القواعد القوية مشكلا أملاح الذهبات المشتقة من الحمض المعقد $H[Au(OH)_4]$ مثل $K[AuO_2].3H_2O$، وينحل في الحموض القوية مشكلا أملاح الذهب (III) ذات اللون الأصفر.

10-9-8-2 ـ المركبات الهالوجينية للذهب

يشكل الذهب مع الهالوجينات الهاليدات AuX_3 (X = F، Cl، Br، I) التي يمكن أن تكون صيغتها Au_2X_6 (في الحالتين الصلبة والغازية)، باستثناء الفلوريد، كما يشكل المركبات AuCl، AuBr و AuI.

10-9-8-3 ـ سيانيد الذهب

يحضر سيانيد الذهب AuCN بتسخين محلول الملح المعقد $Na[Au(CN)_2]$ في حمض كلوريد الهيدروجين بالدرجة 50°م :

$$Na[Au(CN)_2] + HCl \longrightarrow AuCN + NaCl + HCN$$

لا يتأثر AuCN بالماء وهو لا يذوب فيه أو بالحموض الممددة وحتى الحمض H_2S لكنه سهل الذوبان في محاليل سيانيد المعادن القلوية مشكلا الأيون المعقد الثابت $[Au(CN)_2]^-$.

ويحضر الملح $K[Au(CN)_2]$ بإذابة الذهب في محلول KCN وبوجود الهواء :

$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2\,K[Au(CN)_2] + 2\,KOH$$

يذوب $K\,[Au(CN)_2]$ جيدا في الماء، ولهذا المركب أهمية بالغة لاستعماله في عملية استحصال الذهب من خاماته كما ذكرنا سابقا :

$$2\,K\,[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2\,Au$$

وبمعالجة محلول $AuCl_3$ بسيانيد البوتاسيوم، يتشكل الأيون المعقد $[Au(CN)_4]^-$ الذي يمكن ترسيبه على شكل $K\,[Au(CN)_4].3/2H_2O$ بتبخير محلوله. يمكن نزع الماء من هذا الملح بتسخينه في الدرجة 200°م، لكنه يتفكك في درجة حرارة تفوق 200°م ويتشكل المركب $K[Au(CN)_2]$.

10-10 ـ مجموعة الزنك

تشمل هذه المجموعة عناصر الزنك، الكادميوم والزئبق. والبنية الالكترونية الخارجية لعناصر هذه الفصيلة هي $ns^2(n\text{-}1)d^{10}$. ولذلك تتميز هذه العناصر بدرجة أكسدة قصوى تساوي (II) وهي ناتجة عن تخلي كل منها عن الالكتروني s من طبقته الخارجية. إلا أن للزئبق في بعض مركباته درجة أكسدة I + وهي ثابتة على عكس ما هو الحال بالنسبة للزنك والكادميوم. ولا تأخذ هذه العناصر درجات أكسدة أعلى من الدرجة (II) نظرا لارتفاع طاقة التأين الثالثة.

يتضمن الجدول (10-20) رموز عناصر فصيلة الزنك، أعدادها الذرية، أوزانها الذرية وبنيتها الالكترونية.

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	البنية الالكترونية
الزنك	Zn	10	65,38	$[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$
الكادميوم	Cd	48	112,41	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2$
الزئبق	Hg	80	200,59	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$

الجدول (10-20)
عناصر مجموعة الزنك

10-10-1 ـ وجودها في الطبيعة ـ استحصالها ـ واستعمالاتها

عناصر فصيلة الزنك قليلة الوفرة في الطبيعة فالزنك لا تزيد نسبته عن 0,01 % وزنا في القشرة الأرضية والكادميوم $0,2\times10^{-6}$ والزئبق $0,5\times10^{-6}$.

يوجد الزنك في الطبيعة، بصورة رئيسية على شكل كبريتيد الزنك ZnS (البلند Blende) وكربونات الزنك $ZnCO_3$ (كلمين Calamine).

يرافق الكادميوم الزنك في أهم خاماته وخاصة منها ZnS التي يوجد فيها على شكل CdS. أما الزئبق، فيعد كبريتيد الزئبق HgS (السينبار Cinnabar) أهم خاماته.

يستحصل الزنك بطريقتين أساسيتين تعتمد كل منهما في مرحلة أولى على تحويل الخامات إلى الأوكسيد ZnO :

$$2\,ZnS + 3\,O_2 \longrightarrow 3\,ZnO + 2\,SO_2$$
$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$$

يختزل المعدن بعد ذلك من أوكسيده بالفحم في درجة حرارة تتراوح بين 1400°م و 1450° :

$$ZnO + C \rightleftharpoons Zn + CO$$

يتطاير الزنك الذي يكثف ويُحصل عليه على شكل معدن منصهر، أما الزنك الذي لم يتكثف فيبقى على شكل مسحوق ممزوج بالأوكسيد.

يكون الزنك الحاصل بهذه الطريقة مشوبا بصورة رئيسية بالكادميوم والرصاص. ويمكن تنقيته بالتقطير تحت الضغط على مرحلتين لازالة الرصاص ثم الكادميوم وتصبح نقاوته عندئذ 99,97 % .

تقوم الطريقة الثانية على انحلال ZnO في محلول H_2SO_4 ثم إجراء عملية التحليل الكهربائي لهذا المحلول بعد تنقيته من شوائبه (مثل الحديد والكادميوم). يتألف كاثود خلية التحليل من الألومينيوم والآنود الرصاص، فيرسب الزنك على الكاثود وتكون نقاوة الزنك الناتج بهذه الطريقة 99,99 %.

وبأكسدة خامات الزنك، تتأكسد كذلك خامات الكادميوم المرافقة لها ثم يختزل المزيج بالكربون بدرجة حرارة تزيد عن 900°م للحصول على أقل كمية ممكنة من الزنك.

يكون الكادميوم الحاصل على شكل بخار يكثف فيما بعد وينقى بالتقطير.

وبتنقية محلول كبريتات الزنك (الذي سيحلَّل كهربائيا فيما بعد)، يكون الكادميوم في هذا المحلول على شكل كبريتات ويرسب هذا العنصر من المحلول بإضافة مسحوق الزنك له :

$$Cd^{++} + Zn \longrightarrow Zn^{++} + \underset{\downarrow}{Cd} \qquad E° = 0,36 \text{ فولط}$$

يذاب الكادميوم المرسب في H_2SO_4 ويحلل كهربائيا بالطريقة السابقة نفسها وتبلغ نقاوته 99,99 %.

يستحصل الزئبق مباشرة بحرق HgS في درجة حرارة لا تزيد عن 500°م، لأن HgO غير ثابت في درجات الحرارة العالية :

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

تكثف أبخرة الزئبق الناتجة من هذا التفاعل، ثم تنقى بالتقطير المتكرر.

تجدر الاشارة إلى أن معالجة HgS يمكن أن تتم أيضا باستعمال الحديد أو أوكسيد الكالسيوم بدرجة حرارة 650°م.

$$HgS + Fe \longrightarrow Hg + FeS$$

$$4\,HgS + 4\,CaO \longrightarrow 4\,Hg + 3\,CaS + CaSO_4$$

لمعدن الزنك استعمالات عديدة نذكر منها خاصة الغلفنة وصناعة البطاريات وتغليف السطوح وطلي المعادن الأخرى كما أنه يستخدم بشكل مسحوق كعامل اختزال في التفاعلات الكيميائية وفي تعدين الذهب والفضة كما تستعمل مركباته في صناعة الدهان.

ويدخل الزنك في تركيب العديد من الاشابات الهامة مثل اشابات الغلفنة والبرونز والشبه وكذلك الاشابات سهلة الانصهار.

يستعمل الكادميوم في صناعة البطاريات القلوية وفي المفاعلات النووية كما يدخل هذا العنصر في تركيب العديد من الاشابات.

وتستعمل بعض مركبات الكادميوم، خاصة منها الكبريتيد، لصنع أصبغة معدنية.

أما الزئبق فيستعمل في صنع كثير من الأجهزة الفيزيائية (مثل موازين قياس الضغط والحرارة)، ومضخات التحلية (للحصول على فراغ عال) كما تستخدم ملغماته في طب الأسنان (مع الكادميوم والفضة) وفي تعدين الذهب والفضة.

10-10-2 ـ الخواص الفيزيائية لمجموعة الزنك

المعادن الثلاثة، في الحالة الحرة، ذات لون أبيض مائل إلى الزرقة في حالة الزنك وإلى الفضي في العنصرين الآخرين.

يكون الزنك هشا نسبيا (في الشروط الطبيعية)، ولا يقبل السحب والطرق، لكنه يصبح لدنا في درجة حرارة تتراوح بين 100°م و 150°م.

يمكن قطع الكادميوم وطرقه وسحبه بسهولة نظرا لليونتة.

ويدل انخفاض درجات انصهار هذه العناصر على ضعف الرابطة المعدنية في كل من هذه العناصر. ويصل هذا الضعف حده الأقصى في حالة الزئبق الذي هو معدن سائل في درجة الحرارة العادية. يعود هذا الضعف إلى امتلاء الطبقة d في كل من هذه العناصر وإلى الشحنة النووية الكبيرة في كل منها (خصوصا في الزئبق) مما يؤدي إلى جذب إلكتروني الطبقة s بقوة أكبر بالمقارنة مع المعادن القلوية الترابية المشابهة في البنية الالكترونية.

ونورد في الجدول (6-50) أهم الخواص الفيزيائية للعناصر الثلاثة.

الخاصة	Zn	Cd	Hg
الكثافة	7,13	8,64	13,6
نقطة الانصهار (°م)	419	321	38,87 -
نقطة الغليان (°م)	907	767	357
نصف القطر الذري (Å)	1,38	1,54	1,57
نصف القطر الأيوني (Å)	0,84	0,97	1,12
طاقة التبخرفي الدرجة25°م (كيلوجول/مول)	131	112	61,5
طاقة التأين (eV) الأولى	9,39	8,99	10,43
الثانية	17,89	16,84	18,65
الثالثة	39,70	38	34,3
كمون المسرى M^{2+}/M (فولط)	0,762 -	0,402 -	0,854 +
الناقلية الكهربائية (Hg = 1)	16	13	1

الجدول (10-21)
أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الزنك

من حسن الحظ أن الزئبق ليس شديد التطاير، ذلك أن أبخرة الزئبق سامة جدا، ويجب تجنب التعرض حتى للزئبق السائل لفترات طويلة. يتميز الزئبق أيضا بالخمول تجاه التأكسد بالهواء وبكثافة عالية وبتمدد منتظم بازدياد درجة الحرارة. وكل هذه الأسباب تجعله السائل الأمثل للاستعمال في مقاييس درجة الحرارة وكذلك مقاييس الضغط.

10-10-3 ـ الخواص الكيميائية

يتشابه الزنك والكادميوم بصورة عامة في خواصهما الكيميائية أما الزئبق فيختلف عنهما. فالمركبان $ZnCl_2$ و $CdCl_2$ أيونان اما $HgCl_2$ فله بنية جزيئية، أي أن الرابطة فيه تساهمية.

الزنك والكادميوم معدنان فعَّالان، على عكس الزئبق فهو خامل ويعتبر من المعادن النبيلة.

لا تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الأوكسيجين أو الهواء الجاف في الدرجة العادية من الحرارة إلا أن كلا من الزنك والكادميوم يحترق ويتشكل الأوكسيد ZnO و CdO. أما الزئبق فيتفاعل ببطء مع الأوكسيجين مشكلا الأوكسيد HgO.

تتفاعل المعادن الثلاثة مع اللامعادن والهالوجينات وغيرها. ويتفاعل كل من الزنك والكادميوم مع الحموض غير المؤكسدة ويتحرر الهيدروجين، أما الزئبق فلا يتأثر بتلك الحموض ويفسر ذلك بالكهرإيجابية العالية للزنك والكادميوم فلهما قدرة اختزال عالية.

هيدروكسيد الكادميوم ذو خواص قاعدية أكثر وضوحا مما في هيدروكسيد الزنك الذي يتصف بخواص مذبذبة. أما هيدروكسيد الزئبق $Hg(OH)_2$، فهو قاعدة ضعيفة جدا. وعلى هذا الأساس فإن الزنك يذوب في القواعد القوية مشكلا الزنكات :

$$Zn + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$$

أما الكادميوم فلا يتفاعل مع القواعد نظرا لعدم ثبات الكادميات.

تعرف للزنك والكادميوم والزئبق مركبات عضوية (ألكيلات) مثل R_2Zn ،RZnX، R_2Cd، RHgX و R_2Hg، كما تشكل هذه العناصر معقدات متفاوتة الثبات.

10-10-4 ـ مركبات الزنك

يحضر ZnO بالتفاعل المباشر بين المعدن والأوكسيجين، كما يمكن تحضيره، نقيا، بتسخين كربونات الزنك. وهذا الأوكسيد مسحوق أبيض مائل إلى الزرقة، يصفر بالتسخين ويستعيد لونه بالتبريد.

لا يذوب ZnO في الماء، وهو مذبذب ينحل في الحموض مكونا أملاح الزنك (Zn^{++}) وفي القواعد مشكلا الزنكات (ZnO_2^{2-}).

يترسب $Zn(OH)_2$ بإضافة OH^- إلى محلول أحد أملاح الزنك على شكل كتلة هلامية تنحل في كمية زائدة من الحموض أو القواعد نظرا لخواصه المذبذبة وكذلك في محلول الأمونيا بسبب تشكل الأيون المعقد $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

وتعرف للزنك الهاليدات ZnX_2 (X = F، Cl، Br، I) ذات اللون الأبيض.

يتميز $ZnCl_2$ المنصهر بناقلية كهربائية ملحوظة كما يمتص $ZnCl_2$ الرطوبة ويذوب في الماء مع انتشاركمية كبيرة من الحرارة (66,5 كيلو جول/مول) حيث تتشكل الأيونات المعقدة التالية : $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$، $[ZnCl]^+$، $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$ وتكون للمحلول صفة حمضية بسبب التحلل في الماء.

يستعمل $ZnCl_2$ كمجفف للمركبات العضوية وفي صناعة الورق والأقمشة وفي طلي العوارض الخشبية المستعملة في خطوط السكك الحديدية لمنعها من التعفن كما أنه يستعمل في اللحام بشكل محلول في HCl لتنظيف سطح المعدن عند اللحام وفي طب الأسنان (كاسمنت) على شكل مزيج مع ZnO الذي يتصلب بسرعة.

ومن أملاح الزنك كبريتيد الزنك ZnS الأبيض اللون الذي يستعمل في صناعة الدهانات وكذلك كبريتات الزنك $ZnSO_4$ الذي يتبلور من محاليله مع سبعة جزيئات ماء، وهو يستعمل في صناعة الأصبغة وكمادة قابضة في الطب وكمضاد للتعفن.

10-10-5 ـ مركبات الكادميوم

يحضر CdO بالتفاعل المباشر بين المعدن والأوكسيجين بالتسخين، وهو بني اللون، يتسامى في الدرجة 700°م دون تفكك ويتخلى عن أوكسيجينه في حالة تسخينه في درجة حرارة تفوق 700°م.

لا يذوب CdO في الماء لكنه ينحل بسهولة في الحموض مكونا أملاح Cd^{++}.

يترسب $Cd(OH)_2$ بإضافة هيدروكسيد معدن قلوي إلى محاليل أملاح الكادميوم (II) وهو، على عكس هيدروكسيد الزنك، لا ينحل في زيادة من الهيدروكسيد لكنه، مثل $Zn(OH)_2$، ينحل في محلول الأمونيا :

$$Cd(OH)_2 + 4\ NH_4OH \longrightarrow [Cd(NH_3)_4]\ (OH)_2 + 4\ H_2O$$

يتصف هيدروكسيد الكادميوم بسلوك قاعدي فقط.

جميع هاليدات الكادميوم CdX_2 معروفة، وهي مركبات بيضاء ذوابة في الماء.

ومن مركبات الكادميوم الهامة CdS الذي يترسب بإمرار الغاز H_2S في محلول Cd^{++}، ويتغير لون CdS، من الأصفر إلى البرتقالي، حسب درجة حرارة ترسيبه.

لا يذوب CdS في الحمض HCl الممدد، لكنه ينحل في HNO_3 الممدد والساخن وفي H_2SO_4 الممدد في درجة الغليان كما أنه يذوب بصورة عامة في معظم الحموض المركزة. يستعمل CdS كملون في الصباغة.

ومن أملاح الكادميوم الهامة أيضا $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$ الذي يستعمل محلوله المشبع في خلايا ويستون Weston لاعطاء كمون ثابت لا يتغير إلا قليلا بتغير درجة الحرارة.

كذلك فإن إضافة محلول KCN إلى محلول Cd^{2+} تؤدي إلى راسب أبيض $Cd(CN)_2$ ينحل بإضافة زيادة من السيانيد بسبب تشكل أيونات معقدة مثل - $[Cd(CN)_4]^{2-}$

6-10-10 ـ مركبات الزئبق

تتميز مركبات الزئبق (I) جميعها التي تمت دراستها حتى الآن باحتوائها على ذرتين من الزئبق مرتبطين ببعضهما بحيث تكون الصيغة العامة لهذه المركبات $Hg_2A_2^I$ (A—Hg—Hg—A) عوضا عن الصيغة البسيطة HgA^I. وقد دلت الدراسات على أن محاليل الزئبق (I) تحوي هذا العنصر على شكل أيونات ثنائية الذرة Hg_2^{2+}.

وبالفعل فإن مركبات الزئبق (II) جميعها تتميز بمغناطيسية عكسية (diamagnetic) الأمر الذي يدل على أنها لا تحوي إلكترونات مفردة (عازبة). أما الأيون Hg^+ فإنه يحوي إلكترونا عازبا يضفي عليه صفة مغناطيسية طردية.

كذلك دلت الدراسات بالأشعة السينية ان البنية البلورية للعديد من أملاح الزئبق (I) تحتوي على الأيونات Hg_2^{2+} حيث يكون طول الرابطة Hg—Hg ثابتا بغض النظر عن نوعية الأيون السالب المرتبط به فمثلا يبلغ طول الرابطة Hg—Hg في :

Å 2,53 Hg_2F_2
Å 2,69 Hg_2Br_2
Å 2,69 Hg_2I_2
Å 2,54 $Hg_2(NO_3)_2.2\ H_2O$
Å 2,50 Hg_2SO_4

وأخيرا فإن التفاعلات المتوازنة التي يشارك فيها الزئبق (I) لا تخضع لقانون فعل الكتلة (Low of mass action) إلا إذا اعتبرنا أن الزئبق يوجد في الحالة Hg_2^{2+}. فإذا أضفنا كمية من الزئبق إلى محلول نترات الفضة يحصل أحد التوازنين التاليين :

$$Hg + Ag^+ \rightleftharpoons Ag + Hg^+ \qquad (1)$$

$$2Hg + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2Ag + Hg_2^{2+} \qquad (2)$$

ويوافق كلا من هذين التوازنين ثابت توازن تعطى قيمته كما يلي :

$$\frac{[Hg_2^{2+}]}{[Ag^+]} = K_2 \qquad \frac{[Hg^+]}{[Ag^+]} = K_1$$

ودلت دراسة نتائج التوازن السابق أن K_2 هو ثابت التوازن بالفعل وليس K_1. وهذا ما يؤكد أن الزئبق (I) يوجد في محاليله على شكل أيونات Hg_2^{2+} وليس على شكل أيونات Hg^+. ويعود تشكل هذا الأيون بصورة رئيسية إلى خمول الزئبق بسبب شدة جذب شحنته النووية الكبيرة للالكترونين 6s فيه.

10-10-6-1 ـ أوكسيد الزئبق HgO

يحضر أوكسيد الزئبق (II) بعدة طرق :

ـ التفاعل المباشر بين الزئبق والأوكسيجين في درجة حرارة تتراوح بين 300 و 350°م

ـ التفكيك الحراري لنترات الزئبق (I) أو الزئبق (II)

$$Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons HgO + 2\,NO_2 + 1/2O_2$$

$$Hg_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2\,HgO + 2\,NO_2$$

ـ إضافة أيونات OH^- لمحاليل Hg^{2+} في الماء.

إن HgO أصفر وأحمر اللون حسب حجم سيماته. و HgO الأصفر، الذي حجم دقائقه أصغر، أقل ذوبانية في الماء من HgO الأحمر. وتكون للمحلول الحاصل خواص قاعدية ضعيفة :

$$HgO + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2\,OH^-$$

وقد يعتبر هذا المحلول محتويا على هيدروكسيد الزئبق ولكن هذا المركب لم يُبرهن على وجوده حتى الآن كما أن إضافة أيونات OH^- إلى محاليل الزئبق (I) و (II) لا تؤدي إلى تشكيل $Hg_2(OH)_2$ أو $Hg(OH)_2$ بل بترسب أوكسيد الزئبق HgO :

$$2\,NaOH + Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2\,NaNO_3 + H_2O + \underline{HgO}\downarrow$$

$$2\,NaOH + Hg_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons \underline{Hg}\downarrow + \underline{HgO}\downarrow + 2\,NaNO_3 + H_2O$$

وتجدر الاشارة إلى أن المزيج HgO و Hg اعتُبر سابقا أوكسيد الزئبق (I)، لكن الدراسة بالأشعة السينية بينت أن هذا المزيج مؤلف فعلا من دقائق الزئبق الحر وأوكسيد الزئبق (II).

10-10-6-2 ـ المركبات الهالوجينية للزئبق

يشكل الزئبق مع الهالوجينات هاليدات توافق الصيغتين Hg_2X_2 و HgX_2 نوردها في الجدول (10-22)مع بعض خواصها وطرق تحضيرها.

صيغة المركب	اللون	نقطة الانصهار،°م	نقطة الغليان،°م	الكثافة	حرارة التكون كيلوجول/مول	طريقة التحضير
Hg_2F_2	أصفر فاتح	570	يتفكك	8,73	242 −	$HF + Hg_2CO_3$
Hg_2Cl_2	أبيض	يتسامى في 400°م	−	7,15	132 −	$HgCl_2 + Hg$ $NaCl + HgSO_4 + Hg$ $HCl + Hg_2(NO_3)_2$
Hg_2Br_2	أبيض	يتسامى في 245°م	−	7,30	102 −	$KBr + Hg_2(NO_3)_2$
Hg_2I_2	أخضر أو أصفر	140°م ويتفكك في 230°م	−	7,70	51 −	$HI + Hg_2(NO_3)_2$
HgF_2	أبيض	645 يتفكك	−	8,95	423 −	$Cl_2 + Hg_2F_2$ في الدرجة 275°م
$HgCl_2$	أبيض	280	302	5,44	230 −	$NaCl + HgSO_4$ $NaCl + Hg(NO_3)_2$
$HgBr_2$	برتقالي	238	322	5,12	169 −	$KBr + Hg(NO_3)_2$
HgI_2	أحمر	257	3,51	6,36	105 −	$KI + Hg(NO_3)_2$

الجدول (10-22)
هاليدات الزئبق

يعد Hg_2Cl_2 (الكالوميل ـ Calomel) من أهم هاليدات الزئبق (I) نظرا لتطبيقاته المتعددة في المخبر والصناعة والطب :

يحضر Hg_2Cl_2 بعدة طرق تتلخص في التفاعلات التالية :

$$HgCl_2 + Hg \rightleftharpoons Hg_2Cl_2$$

$$HgSO_4 + Hg + 2\ NaCl \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4$$

$$2\ HgCl_2 + SO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2\ HCl$$

$$Hg^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2$$

يتفاعل Hg_2Cl_2 مع الأمونيا ويتشكل راسب أسود مؤلف من الزئبق الحر وكلوريد أميد الزئبق (II) $HgNH_2Cl$

$$Hg_2Cl_2 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons HgNH_2Cl + Hg + NH_4Cl$$

Hg_2Cl_2 ضعيف الذوبانية في الماء (2×10^{-3} غ في اللتر بدرجة حرارة 18°م) وتزداد هذه الذوبانية بوجود الأيونات Cl^- في الوسط.

يصفر Hg_2Cl_2 بالتسخين ويسودّ بتأثير الضوء نظرا لتحوله إلى $HgCl_2$ وزئبق حر.

Hg_2I_2 أضعف ذوبانا في الماء من Hg_2Cl_2 (حوالي 10^{-9} مول في اللتر بالدرجة 25°م). ويكون Hg_2I_2 أصفر اللون في الحالة النقية لكنه يسود بفعل الضوء ويتحول إلى HgI_2 و Hg.

وبمعالجة Hg_2I_2 بيوديد قلوي (KI) يتحول قسم منه إلى المعقد $[HgI_4]^{=}$ ويترسب الزئبق الحر :

$$Hg_2I_2 + 2\ I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{=} + Hg$$

لا تعرف للزئبق أحادي التكافؤ، إلا بعض المعقدات وذلك بسبب عدم ميل الأيون Hg_2^{2+} إلى تشكيل روابط تساندية ولسهولة إختزاله وتأكسده الذاتيين ($Hg_2^{2+} \longrightarrow Hg + Hg^{2+}$) ولسهولة تشكيل معقدات ثابتة للأيون Hg^{2+} مع CN^- و I^- والأمينات (RNH_2).

للروابط في الهاليدات HgX_2 صفة تساهمية باستثناء HgF_2، وهو مركب أيوني يتبلور حسب بنية CaF_2.

يتبلور $HgCl_2$ من محاليله على شكل بلورات عديمة اللون، وهو ضعيف الذوبان في الماء، إذ يبقى على شكل جزيئات، وتزداد ذوبانيته بارتفاع درجة الحرارة (4,3 غ في 100 غ ماء بالدرجة 0°م، و 55 غ في الدرجة 100°م).

بمعالجة محلول $HgCl_2$ بعوامل اختزال يترسب Hg_2Cl_2 :

$$3\,HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

وبمواصلة الاختزال يتشكل الزئبق الحر :

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2\,Hg$$

يعرف لـ HgI_2 شكلان بلوريان متغايران أحمر وأصفر، ويتحول الأصفر إلى الأحمر بالتسخين إلى درجة حرارة تزيد عن 130°م.

يتفاعل HgI_2 مع كمية زائدة من KI مشكلا محلولا يحوي المعقد K_2HgI_4. ونحصل على محلول نسلر (Nessler) بإضافة قاعدة (مثل KOH أو NaOH) إلى محلول K_2HgI_4، وهو يستعمل للكشف عن الأمونيا في الماء (ولو كان بكميات صغيرة).

3-6-10-10 - نترات الزئبق (I) $Hg_2(NO_3)_2$

يحضر نترات الزئبق (I) بمعالجة كمية زائدة من الزئبق الحر بحمض نيترات الهيدروجين الممدد أو بمحلول الزئبق (II).

يتبلور نترات الزئبق (I) من محلوله على شكل مميه بجزيئي ماء $Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$

11-10 - مجموعة اللانثانات

تطلق عادة تسمية اللانثانات على مجموعة العناصر الأربعة عشر التي تأتي بعد اللانثانوم في الجدول الدوري (من السيريوم إلى اللوتيسيوم) ويكون التوزيع الالكتروني الخارجي لهذه العناصر موافقا للامتلاء التدريجي للأفلاك 4f.

نظرا لتشابه الخواص الكيميائية لعنصر اللانثانوم، الموجود في مجموعة السكانديوم بالجدول الدوري، مع العناصر السابقة تصبح فصيلة اللانثانات مشتملة على العناصر الأربعة عشر المذكورة سابقا بالاضافة إلى عنصر اللانثانوم.

يتضمن الجدول (10-23) أسماء عناصر هذه الفصيلة مع رموزها وأعدادها الذرية وتركيبها الالكتروني.

العنصر	الرمز	العدد الذري	التركيب الالكتروني	العنصر	الرمز	العدد الذري	التركيب الالكتروني
اللانثانوم	La	57	$[Xe]\ 5d^1\ 6s^2$	التربيوم	Tb	65	$[Xe]\ 4f^9\ 5d^0\ 6s^2$
السيريوم	Ce	58	$[Xe]\ 4f^2\ 5d^0\ 6s^2$	ديسيروسيوم	Dy	66	$[Xe]\ 4f^{10}5d^0 6s^2$
براسيوديميوم	Pr	59	$[Xe]\ 4f^3\ 5d^0\ 6s^2$	هولميوم	Ho	67	$[Xe]\ 4f^{11}\ 5d^0\ 6s^2$
نيوديميوم	Nd	60	$[Xe]\ 4f^4\ 5d^0\ 6s^2$	الاربيوم	Er	68	$[Xe]\ 4f^{12}\ 5d^0\ 6s^2$
البروميثيوم	Pm	61	$[Xe]\ 4f^5\ 5d^0\ 6s^2$	الثوليوم	Tm	69	$[Xe]\ 4f^{13}\ 5d^0\ 6s^2$
السماريوم	Sm	62	$[Xe]\ 4f^6\ 5d^0\ 6s^2$	الاتربيوم	Yb	70	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^0\ 6s^2$
اليوروبيوم	Eu	63	$[Xe]\ 4f^7\ 5d^0\ 6s^2$	اللوتيسيوم	Lu	71	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$
الغادولينيوم	Gd	64	$[Xe]\ 4f^7\ 5d^1\ 6s^2$				

الجدول (10-23)

مجموعة اللانثانات مع رموزها واعدادها الذرية وتركيبها الالكتروني

وتجدر الاشارة إلى أن التركيب الالكتروني لمجموعة اللانثانات ليس معروفا بكل دقة نظرا لتعقيد الأطياف الالكترونية لذرات وأيونات عناصر تلك المجموعة.

10-11-1 ـ وجود اللانثانات في الطبيعة ـ تحضيرها واستعمالاتها :

توجد عناصر هذه المجموعة متبعثرة في الطبيعة خاصة على شكل أكاسيد، باستثناء البروميثيوم، مترافقة مع بعضها ومع الانثانوم والايتربيوم. يبين الجدول (10-24) وفرة اللانثانات في القشرة الأرضية.

Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce
$7{,}5\times10^{-5}$	$2{,}7\times10^{-4}$	2×10^{-5}	$2{,}5\times10^{-2}$	$1{,}2\times10^{-4}$	$4{,}5\times10^{-4}$	9×10^{-5}	$6{,}5\times10^{-4}$	1×10^{-4}	$6{,}5\times10^{-4}$	–	$2{,}4\times10^{-3}$	5×10^{-4}	4×10^{-3}

الجدول (10-24)

وفرة اللانثانات في القشرة الأرضية، %وزنا

وبالرغم من ارتفاع نسبة وفرتها بالمقارنة مع بعض العناصر الأخرى كاليود والزرنيخ والكادميوم والانتيموان، لم تلق اللانثانات تطبيقات عملية واسعة. ويرجع ذلك، خاصة، إلى صعوبة فصلها بعضها عن بعض والحصول عليها نقية وإلى تعقيد الطرق المتبعة لاستحصالها.

وتعد المونازيت (monazite) والبستنايزيت (basatnaesite) أهم خامات اللانثانات.

تدخل الانثانات في صنع العديد من الاشابات المعدنية. ويعتبر السيريوم أكثر هذه العناصر استعمالا فأوكسيده يستخدم في صناعة الزجاج الواقي من الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء ولا يعقم بفعل الاشعاعات النووية، وملح الكبريتات التابع له يستعمل كمادة مؤكسدة.

10-11-2 ـ خواصها الفيزيائية

اللانثانات، في حالتها المعدنية المتراصة، ذات لون أبيض فضي وهي قابلة للسحب والطرق إذا كانت نقية. ويتضمن الجدول (10-25) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر هذه المجموعة.

العنصر	الكثافة	نقطة الانصهار، °م	نصف القطر الذري، A°	نصف القطر الأيوني، M^{3+}، A°	مجموع كمونات التأين $E_1 + E_2 + E_3$، eV	كمون المسرى E° M/M^{2+} (فولط)
La	6,17	920	(La)1,87	1,061	36,2	2,52 –
Ce	6,67	798	1,82	1,034	36,4	2,48 –
Pr	6,77	935	1,83	1,013	37,55	2,47 –
Nd	7	1016	1,82	0,995	38,40	2,44 –
Pm	—	1027	—	(0,979)	—	2,42 –
Sm	7,54	1072	1,80	0,964	40,4	2,41 –
Eu	5,26	826	2,04	0,950	41,8	2,41 –
Gd	7,89	1312	1,80	0,938	38,8	2,40 –
Tb	8,54	1356	1,78	0,923	39,3	2,39 –
Dy	8,80	1407	1,77	0,908	40,4	2,35 –
Ho	9,05	1470	1,76	0,894	40,8	2,32 –
Er	9,33	1497	1,75	0,881	40,5	2,30 –
Tm	6,98	1545	1,74	0,869	41,85	2,28 –
Yb	6,98	824	1,94	0,858	43,5	2,27 –
Lu	9,84	1652	1,73	0,848	40,4	2,25 –

الجدول (10-25)
الخواص الفيزيائية للانثانات

يتضح من الجدول السابق ما يلي :

- ارتفاع نقاط الانصهار بازدياد العدد الذري.

- تناقص أو انكماش في انصاف الأقطار الذرية وفي أنصاف الأقطار الأيونية، باستثناء اليوروبيوم والاتربيوم. ويعزى هذا الأمر إلى ازدياد شحنة النواة وإلى أن الأفلاك f تسمح للنواة بجذب الالكترونات الخارجية بقوة أكبر لأن هذه الأفلاك لا تملك قوة حجب كبيرة.

- صغر قيمة مجموع كمونات التأين الأول والثاني والثالث اللازمة لفصل ثلاثة إلكترونات، اثنين من s وواحد من d أو من f، إذ أن انتقال إلكترون أو إلكترونين من الطبقة 4f إلى الطبقة 5d لا يتطلب طاقة كبيرة حيث أن هاتين الطبقتين متقاربتان.

- ان درجة الأكسدة المميزة للانثانات هي III+ ويمكن أن يأخذ السيريوم والبراسيديميوم والتربيوم والديسبروسيوم درجة الأكسدة IV+ كما يأخذ السماريوم والاتربيوم درجة الأكسدة II+.

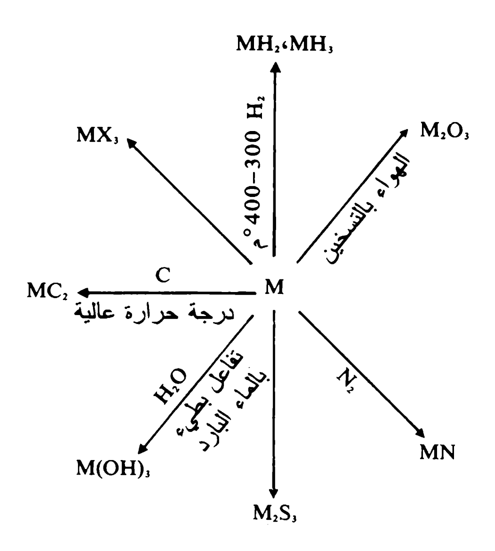
تكون درجتا الأكسدة II+ و IV+ ثابتتين في الأيونات التي تحتوي بنيتها الالكترونية على f^0 أو f^7 أو f^{14}، باستثناء Sm و Tm اللذان يشكلان $(f^6)Sm^{2+}$ و $(f^{13})Tm^{2+}$ الثابتين ولا يشكلان $(f^7)Sm^+$ أو $(f^{14})Tm^+$، وكذلك Pr و Nd اللذان يشكلان $(f^3)Pr^{2+}$ و $(f^1)Pr^{4+}$ و $(f^4)Nd^{2+}$ و $(f^2)Nd^{4+}$ على التوالي.

وتجدر الملاحظة أن ثبات درجات أكسدة عناصر فصيلة اللانثانات لا يُفسر بالاعتماد على التوزيع الالكتروني فقط بل هنالك عوامل أخرى ثرموديناميكية وحركية يجب أخذها بعين الاعتبار.

10-11-3 ـ الخواص الكيميائية للانثانات

تتمتع اللانثانات بنشاط كيميائي كبير، فهي تتفاعل مباشرة مع الماء محررة الهيدروجين. وتفقد الانثانات بريقها المعدني في الهواء، كما أنها تحترق فيه بسهولة مشكلة الأكاسيد M_2O_3 باستثناء السيريوم الذي يعطي CeO_2 مع ملاحظة أن الاثريوم لا يتأثر بالهواء إلا في درجات عالية من الحرارة (1000°م فما فوق). تتفاعل اللانثانات مع H_2 و C و N_2 و Si وتنحل في الحموض العادية باستثناء HF و H_3PO_4 وذلك بسبب صعوبة انحلال فلوريداتها وفوسفاتها.

ويبين المخطط (10-11) أهم تفاعلات عناصر فصيلة اللانثانوم.



الشكل (10-11)
تفاعل اللانثانات مع بعض العناصر والمركبات

إن درجة الأكسدة III هي المميزة للانثانات جميعها، فهي تشكل الأكاسيد M_2O_3 والهاليدات MX_3 وعدة أنواع من المعقدات.

تكون أكاسيد اللانثانات على شكل مسحوق وهي مقاومة للحرارة وعديمة الذوبان في الماء لكنها تنحل في الحموض مشكلة الأيونات M^{3+}.

وعند إضافة OH^- إلى محاليل M^{3+}، تترسب الهيدروكسيدات $M(OH)_3$. وتتصف أكاسيد وهيدروكسيدات اللانثانات بخواص قاعدية وتتناقص هذه الخاصة بازدياد العدد الذري (أو بنقصان النصف القطري الأيوني M^{3+}).

تعتبر فلوريدات اللانثانات MF_3 أهم المركبات الهالوجينية للانثانات . ويحضر MF_3 على شكل راسب بإضافة HF أو F^- إلى محاليل M^{3+} ويستخدم عمليا هذا التفاعل كطريقة للكشف عن أيونات اللانثانات.

تعرف لعناصر مجموعة اللانثانوم جميعها محاليل مائية تحوي الأيون $M(H_2O)_n^{3+}$ حيث $n > 6$. إلا أنه يصعب تحديد عدد جزيئات الماء المرتبطة بالعنصر M. ويعتقد أن العناصر الأولى في الفصيلة (من La إلى Nd) تكون مرتبطة بتسعة جزيئات ماء بينما ترتبط بقية العناصر الأخرى بثمانية جزيئات ماء فقط. ومعظم هذه الأيونات المميهة ملونة كما هو مبين فيما يلي :

M^{3+}	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
اللون	عديم اللون	عديم اللون	أخضر	أحمر ارجواني	وردي	أصفر	وردي	عديم اللون	عديم اللون	أصفر مخضر	أصفر	أحمر	أخضر	عديم اللون	عديم اللون

لا يشكل الأيون M^{3+} بسهولة معقدات ثابتة في المحاليل المائية إلا بالتساند مع لواقط مانحة صغيرة الحجم وشديدة الكهرسلبية ومع اللواقط متعددة الأسنان وهذا راجع إلى كبر حجم الأيون M^{3+} بالرغم من كبر شحنته.

يمكن أيضا لبعض عناصر اللانثانات أن تأخذ، بالاضافة إلى درجة الأكسدة III، درجتي الأكسدة IV و II. وأهم هذه العناصر السيريوم IV واليروبيوم II.

والسيريوم هو العنصر الوحيد في فصيلة اللانثانات الذي يوجد في المحاليل المائية أو المركبات الصلبة بدرجة الأكسدة +IV.

يحضر CeO_2، عديم اللون في حالته النقية، بتسخين السيريوم أو هيدروكسيده أو أحد أملاحه (مثل النترات أو الكربونات) في الهواء. وهو يتميز بخمول كيميائي واضح فهو لا ينحل في الحموض أو القواعد القوية، لكنه يذوب في الحموض وبوجود عامل اختزال (مثل Sn^{2+}) مشكلا Ce^{3+} الذي يتحول بفعل عامل مؤكسد قوي إلى الأيون Ce^{4+} الذي يستعمل في الكيمياء التحليلية كمؤكسد قوي في وسط حمضي.

يتشكل الهيدروكسيد $Ce(OH)_4$ على شكل راسب غروي أصفر بإضافة الأيونات OH^- إلى محاليل Ce^{4+}.

10-12 ـ مجموعة الاكتينات

تشمل هذه المجموعة الاكتينيوم، والعناصر الأربعة عشر التي تأتي بعده في الجدول الدوري (من العدد الذري 89 إلى 103). وعناصر هذه المجموعة جميعها مشعة.

يتضمن الجدول (10-25) أسماء عناصر فصيلة الاكتينات ورموزها وأعدادها الذرية وبنيتها الالكترونية.

العنصر	الرمز	العدد الذري	البنية الالكترونية
الاكتينيوم	Ac	89	$[Rn]\ 5f^0\ 6d^1\ 7s^2$
الثوريوم	Th	90	$[Rn]\ 5f^0\ 6d^2\ 7s^2$
البروتكتينيوم	Pa	91	$[Rn]5f^2\ 6d^1\ 7s^2$ أو $[Rn]\ 5f^1 6d^2 7s^2$
اليورانيوم	U	92	$[Rn]\ 5f^3\ 6d^1\ 7s^2$
النبتونيوم	Np	93	$[Rn]\ 5f^5\ 7s^2$
البلوتونيوم	Pu	94	$[Rn]\ 5f^6\ 7s^2$
الأمريسيوم	Am	95	$[Rn]\ 5f^7\ 7s^2$
الكوريوم	Cm	96	$[Rn]\ 5f^7\ 6d^1\ 7s^2$
البركيليوم	Bk	97	$[Rn]\ 5f^8\ 6d^1\ 7s^2$ أو $[Rn]\ 5f^9\ 7s^2$
الكاليفورنيوم	Cf	98	$[Rn]\ 5f^{10}\ 7s^2$
الاينشتاينيوم	Es	99	$[Rn]\ 5f^{11}\ 7s^2$
الفرميوَم	Fm	100	$[Rn]\ 5f^{12}\ 7s^2$
المندليفيوم	Md	101	$[Rn]\ 5f^{13}\ 7s^2$
النوبليوم	No	102	$[Rn]\ 5f^{14}\ 7s^2$
اللورنسيوم	Lw	103	$[Rn]\ 5f^{14}\ 6d^1\ 7s^2$

الجدول (10-25)
مجموعة الاكتينات

10-12-1 ـ وجودها في الطبيعة ـ تحضيرها واستعمالاتها

يوجد الثوريوم واليورانيوم في الطبيعة بكميات وافرة نسبيا، إذ يعادل الثوريوم مثلا في وفرته بالطبيعة الرصاص، وتقدر نسبته في القشرة الأرضية بـ 8×10^{-3} %.

تعد المونازيت (التي يحتوي على فوسفات الثوريوم وعناصر الأتربة النادرة والهافنيوم والزيركونيوم) أهم خامات الثوريوم، ويوجد هذا العنصر أيضا في الثوريت على شكل $ThSiO_4$.

من أهم خاما اليورانيوم الأورانيت أو البشبلاند U_3O_8 أو $(2\,UO_3.UO_2)$ والكارنوتيت $K_2\,(UO_2)_2(VO_4)_4$ كما يوجد اليورانيوم في الفوسفات الطبيعي ولكن بنسبة ضئيلة (0,01 % وزنا).

تقدر نسبة اليورانيوم في القشرة الأرضية بحوالي 2×10^{-3} % وهي تفوق وفرة كل من الفضة والزئبق والكادميوم والبزموت.

أما الأكتينيوم والبروتكتينيوم والنبتونيوم فتوجد في خامات الثوريوم واليورانيوم بنتيجة التفككات النووية لنظائر هذين العنصرين. ويحصل على بقية عناصر مجموعة الاكتينات اصطناعيا في المفاعلات النووية.

إن عملية استحصال الثوريوم من المونازيت معقدة وذلك لصعوبة فصل هذا العنصر عن بقية العناصر (خاصة السيريوم والفوسفات) نذكر على سبيل المثال أنه في إحدى طرق استحصال الثوريوم يعالج المونازيت بهيدروكسيد الصوديوم، فينتج راسب على شكل هيدروكسيد يعزل ثم يحل في HCl. وعندما تبلغ قيمة pH المحلول حوالي 5,8 يترسب الثوريوم واليورانيوم (مع 3 % من اللانثانات) على شكل هيدروكسيدات. يحل هذا الراسب في HCl (M6) ثم يفصل الثوريوم بطريقة الاستخلاص باستعمال ثلاثي بوتيل الفوسفات (T.B.P.).

أما اليورانيوم فيحصل عليه، بعد عملية تركيز خاماته، باستخلاصه بالحمض H_2SO_4 أو بمحلول كربونات الصوديوم ثم يفصل اما بترسيبه وذلك بزيادة pH المحلول (تتشكل أملاح الأورانات عديمة الذوبان) أو باختزاله (تتشكل كربونات اليورانيوم IV) أو أخيرا باستخلاصه بمحل عضوي مناسب أو باستعمال المبادلات الأيونية.

يتم الحصول على الثوريوم النقي بتفكك ThI_4 على سلك من التنغستين، أو بالتحليل الكهربائي لفلوريده ThF_4، أو بإرجاع أوكسيده ThO_2 بالكالسيوم. ويحصل على معدن اليورانيوم باختزال UF_4 أو U_3O_8 بالكالسيوم أو المغنيزيوم بدرجة حرارة عالية أو بالتحليل الكهربائي لكلوريده UCl_4.

تستخدم بعض عناصر الأكتينات، وخاصة منها اليورانيوم والثوريوم والبلوتونيوم كوقود نووي.

10-12-2 ـ الخواص الفيزيائية للأكتينات

الثوريوم واليورانيوم، في الحالة المعدنية النقية والمتراصة، معدنان بلون أبيض فضي مائل إلى الرمادي في حالة الثوريوم وإلى الأزرق في اليورانيوم، وهما قابلان للطرق والسحب، إلا أن وجود بعض الشوائب يجعلهما قابلين للكسر.

نورد في الجدول (10-26) أهم الخواص الفيزيائية المعروفة لعناصر فصيلة الاكتينيوم علما أن بعض القيم الواردة في هذا الجدول تقريبية.

الخاصة	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk
العدد الكتلي لأثبت نظير	227	232	231	238	237	242	243	242	249
الكثافة	—	11,72	15,37	19,07	19,5	19,74	11,9	—	—
نقطة الانصهار (°م)	1050	1750	1560	1132	639	640	944	1350	986
نقطة الغليان (°م)	—	3850	—	3818	—	3235	—	—	—
نصف القطر الذري (A°)	1,88	1,80	1,64	1,57	1,56	1,60	1,74	1,75	1,76
نصف القطر الأيوني (A°) M^{3+}	1,11	1,08	—	1,03	1,01	1	0,99	0,98	0,98
M^{4+}	—	0,9	0,96	0,93	0,92	0,90	0,89	0,88	—

الجدول (10-26)

أهم الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الاكتينيوم حتى البركيليوم

10-12-3 ـ الخواص الكيميائية للأكتينات

تأخذ عناصر مجموعة الاكتينيوم درجات أكسدة أكثر تنوعا من درجات الأكسدة التي تأخذها اللانثانات.

تعرف درجة الأكسدة +III لعناصر مجموعة الاكتينات جميعها وتكون درجة الأكسدة الأكثر ثباتا للأكتينيوم والثوريوم والبروتكتينيوم واليورانيوم هي الموافقة لعدد. إلكترونات التكافؤ.

إن العناصر الأخيرة في فصيلة الاكتينات قليلة الثبات لقصر أعمار أنصافها.

يتضمن الجدول (10-27) أعمار أنصاف عناصر هذه المجموعة.

النظير	t 1/2	النظير	t 1/2
$^{227}_{89}Ac$	21,6 سنة	$^{242}_{96}Cm$	162,5 يوم
$^{232}_{90}Th$	$1,41\times10^{10}$ سنة	$^{244}_{96}Cm$	17,6 سنة
$^{231}_{91}Pa$	$3,23\times10^{4}$ سنة	$^{247}_{97}Bk$	$^{3}10,14$ سنة
$^{238}_{91}U$	$4,51\times10^{9}$ سنة	$^{249}_{98}Bk$	314 يوم
$^{235}_{92}U$	$7,13\times10^{8}$ سنة	$^{249}_{99}Cf$	360 يوم
$^{237}_{93}Np$	$2,17\times10^{6}$ سنة	$^{242}_{98}Cf$	65 يوم
$^{239}_{94}Pu$	$2,44\times10^{4}$ سنة	$^{254}_{99}Es$	250 يوم
$^{242}_{94}Pu$	$3,79\times10^{5}$ سنة	$^{257}_{100}Fm$	85 يوم
$^{232}_{94}Pu$	86,4 سنة	$^{256}_{101}Md$	90 دقيقة
$^{241}_{94}Pu$	13 سنة	$^{255}_{102}No$	180 ثانية
$^{242}_{95}Am$	458 سنة	$^{256}_{103}Lr$	35 ثانية
$^{243}_{95}Am$	$7,97\times10^{3}$ سنة	$^{259}_{104}Ku(Rf)$	3 ثوان
		$^{261}_{105}Ha$	ثانية واحدة

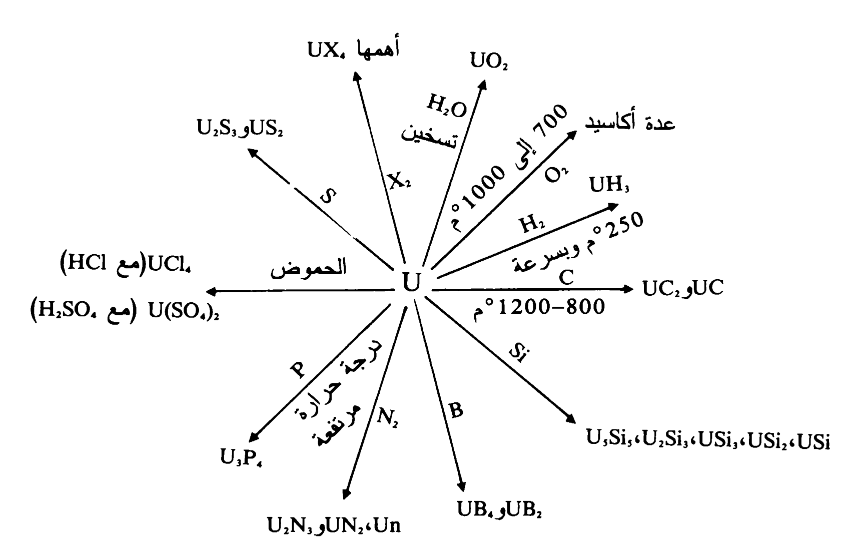
الجدول (10-27)

أعمار أنصاف عناصر مجموعة الاكتينات

وسندرس فيما يلي اليورانيوم وبعض مركباته الهامة وذلك لأهميته الخاصة كوقود نووي.

10-12-4 ـ اليورانيوم ومركباته

يتفاعل اليورانيوم مع العديد من العناصر والمركبات. يبين المخطط التالي أهم تفاعلات اليورانيوم.



10-12-4-1 ـ الأكاسيد

نظرا لتعدد درجات الأكسدة لليورانيوم وتقارب درجات ثباتها، يشكل هذا العنصر عدة أكاسيد يتميز معظمها بصيغ لا تتفق والعلاقات الكمية الكيمياوية، ولذلك فإن النظام يورانيوم ـ أوكسيجين من أعقد الأنظمة.

تعد الأكاسيد UO_2، U_3O_8 و UO_3 من أهم مركبات اليورانيوم مع ملاحظة أن صيغة UO_2 مثلا تصل إلى $UO_{2,25}$ دون تغيير ملحوظ في البنية البلورية.

U_3O_8 ذو لون أخضر وهو الأوكسيد، الأكثر ثباتا في الهواء بين الأكاسيد الأخرى وهو طبيعي ويستعمل كمادة أولية لتحضير معظم الأكاسيد الأخرى بالتكليس. ويمكن اعتبار U_3O_8 مزيجا من الأوكسيدين UO_3 و UO_2($UO_2.2\ UO_3$).

يتفاعل U_3O_8 مع حمض الكبريت (VI) مشكلا ملح كبريتات اليورانيوم (IV) وملح كبريتات اليورانيل :

$$U_3O_8 + 4\ H_2SO_4 \longrightarrow U(SO_4)_2 + 2\ (UO_2)\ SO_4 + 4\ H_2O$$

يصادف U_3O_8 في الطبيعة كما يمكن تحضيره من UO_3 أو UO_2 كما يلي :

$$3\,UO_3 \xrightarrow{700°\text{م}} U_3O_8 + 1/2O_2$$

ويتفكك بالتسخين في الهواء ابتداء من الدرجة 900°م.

أما UO_3 فهو مسحوق لا بلوري برتقالي اللون يحضر بالتفكك الحراري لنترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2$ في الدرجة 350°م :

$$2\,UO_2\,(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,UO_3 + 4\,NO_2 + O_2$$

يختزل UO_3 بأوكسيد الكربون في الدرجة 350°م :

$$UO_3 + CO \xrightarrow{350°\text{م}} UO_2 + CO_2$$

يمتص UO_3 الرطوبة ويتحول بغليانه في الماء إلى $UO_3.H_2O$ ويمكن كتابة صيغته بالشكل $UO_2(OH)_2$ أو H_2UO_4 ويتشكل أيضا $UO_3.2\,H_2O$ الذي يتحول بالتسخين إلى $2\,UO_3.H_2O$ ويمكن كتابته بالشكل $(H_2U_2O_7)$. وهو ذو خواص مذبذبة يشكل مع القلويات أملاح اليورانات A_2UO_4، ومع الحموض أملاح اليورانيل UO_2^{2+} ذات اللون الأخضر المصفر.

يكون UO_2 على شكل مسحوق أسود اللون، وهو عديم الذوبان في الماء أو في المحاليل القلوية ويذوب بصعوبة في الحموض باستثناء HNO_3 الذي يتفاعل معه مشكلا نترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2$. ويتحول UO_2 بالتسخين في الهواء إلى U_3O_8.

10-12-4-2 ـ أملاح اليورانيوم : اليورانات

يؤدي صهر أكاسيد اليورانيوم مع كربونات المعادن القلوية أو القلوية الترابية إلى نوعين من الأملاح $M_2^I\,UO_4$ و $M_2^IU_2O_7$. تسمى الأولى اليورانات والثانية ثاني اليورانات وهي مشتقة من الحمضين H_2UO_4 و $H_2U_2O_7$:

$$2\,UO_3 + Li_2\,CO_3 \longrightarrow Li_2U_2O_7 + CO_2$$

$$Li_2U_2O_7 + Li_2CO_3 \longrightarrow 2\,Li_2\,UO_4 + CO_2$$

وبمعالجة Li_2UO_4 بزيادة من Li_2CO_3، يتشكل الملح Li_4UO_5 كما يلي :

$$Li_2UO_4 + Li_2CO_3 \longrightarrow Li_4UO_5 + CO_2$$

واليورانات (حتى يورانات المعادن القلوية) عديمة الذوبان في الماء.

10-12-4-3 ـ المركبات الهالوجينية لليورانيوم

تعرف لليورانيوم العديد من الهاليدات، والتي تعتبر الفلوريدات أهمها بسبب استخدام UF_6 في فصل النظير ^{235}U عن نظائر اليورانيوم الأخرى. يتحد اليورانيوم مع الفلور مشكلا مركبات موافقة لدرجات الأكسدة III، IV ، V و VI لليورانيوم. وينتج سداسي فلوريد اليورانيوم عن التفاعل المباشر بين اليورانيوم مع كمية زائدة من الفلور أو بتأثير هذا الأخير على فلوريدات اليورانيوم بالدرجة 400°م.

يكون UF_6 على شكل بلورات ثمانية الوجوه تقريبا. تنصهر هذه المادة عديمة اللون، في الدرجة 64,1°م وهي مادة سهلة التحول إلى غاز.

ويتميز UF_6 أيضا بسهولة التحلل في الماء حيث يتحول إلى ثنائي فلوريد اليورانيل UO_2F_2.

10-12-4-4 ـ أيونات اليورانيوم في المحاليل المائية

تتميز المحاليل المائية لأملاح اليورانيوم بصفة حمضية ناتجة عن تحلل هذه الأملاح في الماء، وتزداد نسبة التحلل في الماء من U^{3+} إلى UO_2^{2+} إلى U^{4+}. ويكون كل من الأيونين U^{3+} و U^{4+} ثابتين في الأوساط الحمضية القوية.

يتحلل الأيون U^{4+} ببطء في الماء حسب المعادلة التالية :

$$U^{4+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons U(OH)^{3+} + H_3O$$

ويعطي هذا الأيون رواسب مع F^-، PO_4^{3-} و IO_3^- في الوسط الحمضي.

أما UO_2^{2+} فيتحلل في الماء مشكلا عدة أيونات أهمها $UO_2(OH)^+$ و $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ و $(UO_2)_3(OH)_5^+$. وعموما فإن سلوك اليورانيوم بدرجة الأكسدة (VI) معقد ويرتبط بشكل رئيسي بحموضة الوسط الذي يوجد فيه.

10-12-4-5 ـ أملاح اليورانيل UO_2^{2+}

تكون الصيغة العامة لأملاح اليورانيل UO_2A_2 حيث A أيون سالب أحادي التكافؤ. تتبلور هذه الأملاح بسهولة، معظمها قابل للذوبان في الماء، وتتميز بلونها الأصفر وبتألقها. ويعد الملحان $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ و $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ من أكثر هذه الأملاح شيوعا. ويتميز الملح الأخير بأنه يعطي، في وسط من حمض الأستيك، راسبا بلوريا أصفر بوجود زيادة من أيونات الصوديوم في المحلول.

مسـائـل وتمـاريـن

1-10 ـ نورد فيما يلي كمونات التأين للتيتانيوم (مقدرة بالالكترون ـ فولط، eV) :

I	II	III	IV	V	VI	VII
6,8	13,6	27,5	43	100	120	141

وكذلك أنصاف أقطار ذرات وأيونات بعض العناصر :

العنصر	Ti	Zr	Hf	Th
نصف القطر الذري(A°)	1,47	1,60	1,58	1,80
نصف القطر الأيوني M^{4+} (A°)	0,68	0,87	0,81	0,90

أ ـ ما هي أقل درجة أكسدة ممكنة لأيون التيتانيوم البسيط في محلول مائي ؟

ب ـ كيف تفسر تقارب أنصاف الأقطار الذرية من ناحية والأيونية من ناحية أخرى لعنصري الزركونيوم والهافنيوم ؟

ج ـ فسر لماذا ينتمي الثوريوم لمجموعات الاكتينات ؟

2-10 ـ يساوي كمون المسري للزوج $Zr^{4+}/Zr_{(s)}$ ‎− 1,5 فولط. اذكر معدناً متداولاً له نفس سلوك الزركونيوم إزاء الماء.

3-10 ـ للفاناديوم والنيوبيوم كمونات التأين التالية مقدرة بالالكترون ـ فولط :

	I	II	III	IV	V	VI	VII
V	6,74	14,70	29,30	46,70	65,20	128	151
Nb	6,88	14,32	25,04	38,30	50,60	103	—

أ ـ علل الارتفاع الكبير لكمون التأين عند التحول من V^{5+} إلى V^{6+}.

ب ـ ما هي درجة الأكسدة القصوى للفاناديوم في محلول مائي ؟

ج ـ قارن بين سهولة تشكل الأيونات في المحاليل المائية لكل من الفاناديوم والنيوبيوم.

4-10 ـ للفاناديوم والنيوبيوم والتنتالوم أنصاف الأقطار الذرية التالية :

V	Nb	Ta
1,34	1,46	1,50

أ ـ فسر التقارب بين نصفي قطري النيوبيوم والتنتالوم.

ب ـ يساوي نصف القطر الأيوني لـ V^{2+} 0,88 A°. ما هي المعادن غير الانتقالية التي تشكل أيونات M^{2+} ذات نصف قطر قريب من القيمة السابقة ؟

ج ـ هل يوجد تشابه بين الخواص الكيميائية لهذه الأيونات ؟

5-10 ـ اذكر الأسباب التي اعتُمدت لدراسة الحديد والكوبالت والنيكل في مجموعة واحدة.

6-10 ـ حرر فقرة تبرز فيها قابلية المعادن، في السلسلة الأولى للعناصر الانتقالية، لتشكيل معقدات مع الأمونيا.

6-10 ـ فيما يلي كمونات المساري لبعض الأزواج :

$E° Hg_2^{2+}/Hg = 0,79$ فولط ، $E° Hg^{2+}/Hg = 0,85$ فولط

$E° Hg^{2+}/Hg_2^{2+} = 0,92$ فولط ، $E° Cl_2/Cl^- = 1,36$ فولط

أ ـ احسب $\triangle E°$ وثابت التوازن للتفاعل التالي :

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2\,Hg + Hg^{2+}$$

ب ـ ما هي الشروط التي ينزاح فيها التوازن السابق إلى اليسار تماما ؟

ج ـ ماذا يحدث عند إضافة مول واحد من الكلور إلى 10 مول من الزئبق ؟

7-10 ـ قارن بين الخواص الكيميائية لمجموعتي I_A و I_B من ناحية و II_A و II_B من ناحية أخرى.

8-10 ـ انطلاقا من $K_2Cr_2O_7$ اذكر طريقة استحصال كل من المركبات الآتية :

CrO_3 ، Cr_2O_3 ، $KCr(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ ، CrO_2Cl_2 و $KCrO_4$

9-10 ـ لدينا نصف التفاعل :

$$Cr_2O_7^{=} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

الذي كمون مسراه $E° = 1,33$ فولط

ما هي، من بين التفاعلات التالية، تلك التي تحدث بوجود محلول حمضي لـ $K_2Cr_2O_7$ ؟

$Br_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-$ $\quad E° = 1,09$

$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$ $\quad E° = 1,36$

$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$ $\quad E° = 1,77$

$S + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2S$ $\quad E° = 0,14$

$2\,Hg^{++} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ $\quad E° = 0,90$

$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$ $\quad E° = 0,34$

$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$ $\quad E° = 1,49$

$NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ $\quad E° = 0,94$

اكتب التفاعلات الحاصلة.

10-10 ـ نورد فيما يلي كمونات المساري للتفاعلات التالية والتي تتم في محاليل حمضية :

$$Mn \xrightarrow{1,18} Mn^{2+} \xrightarrow{1,2-} Mn^{IV} \xrightarrow{1,7-} MnO_4^-$$

$$Tc \xrightarrow{0,3-} Tc^{IV} \xrightarrow{0,8-} Tc^{VI} \xrightarrow{0,7-} TcO_4^-$$

$$Re \xrightarrow{0,3} Re^{IV} \xrightarrow{0,4-} Re^{VI} \xrightarrow{0,7-} ReO_4^-$$

أ ـ ما هي الأيونات التي تميل إلى التأكسد والاختزال الذاتيين ؟

ب ـ ما هو الأيون MO_4^- (Re ، Tc ،Mn = M) المتميز بأكبر قدرة على الأكسدة ؟

ج ـ هل يزيح الزنك المنغنيز من محاليل المنغنيز II ؟

$$(Zn^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Zn \quad 0,76 - = E^\circ)$$

11-10 ـ ماذا يحدث عند :

أ ـ تسخين كل من Mn، Tc و Re في الهواء ؟

ب ـ إمرار تيار من الهواء في محلول Mn^{2+} وبوجود كمية زائدة من أيون السيانيد ؟

ج ـ إضافة MnO_2 لمحلول مركز من هيدروكسيد البوتاسيوم ؟

د ـ إضافة كمية ضئيلة من $KMnO_4$ إلى H_2SO_4 المركز ؟

هـ ـ تسخين الرينيوم النقي في جو من الكلور ؟

12-10 ـ اذكر طريقة تحضير :

أ ـ كلوريد الحديد (II) من الحديد

ب ـ كبريتيد الحديد (II) من $FeCl_2$

ج ـ كبريتات الحديد (II) من FeS

د ـ هيدروكسيد الحديد (II) من $FeSO_4$.

اكتب التفاعلات الموافقة لذلك.

13-10 ـ كيف يمكن تحضير $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ من الحديد و H_2SO_4 الممدد والأمونيا ؟

14-10 ـ نورد فيما يلي كمونات المساري للتفاعلات التالية :

$$Fe \xrightarrow{0,14} Fe_{(aq)}^{2+} \xrightarrow{0,8-} Fe_{(aq)}^{3+} \xrightarrow{1,9-} FeO_4^{2+} \quad \text{(حمضي)}$$

$$Fe \xrightarrow{0,14} Fe(OH)_2 \xrightarrow{0,6} Fe(OH)_3 \xrightarrow{0,9-} FeO_4^{2+} \quad \text{(قاعدي)}$$

أ - هل يتحول الحديد (II) إلى الحديد (III) بسهولة أكثر في وسط حمضي أم في وسط قاعدي ؟

ب - ما هو ثابت التوازن، بدرجة الحرارة العادية وفي وسط حمضي،للتفاعل :

$$Fe + 2\,Fe_{(aq)}^{3+} \rightleftharpoons 3\,Fe_{(aq)}^{2+}$$

مسائـل عامـــة حول جميـع العناصـر

1 ـ ناقش خواص أهم أكاسيد الصوديوم والبور والكربون والكبريت.

2 ـ بين طريقة تحضير هيدروكسيد الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي لملح NaCl.

3 ـ ينتمي الليثيوم لمجموعة المعادن القلوية، لكن تتشابه بعض مركباته مع مركبات المغنيزيوم والكالسيوم. علل ذلك.

4 ـ لكل من الهيدروجين والصوديوم إلكترون واحد في الطبقة الخارجية، إلا أن كلوريد الصوديوم ملح أيوني وكلوريد الهيدروجين مركب تساهمي. علل ذلك.

5 ـ ما هي الفوارق بين السلوك الكيميائي للمعادن القلوية ومركباتها والسلوك الكيميائي للمعادن القلوية الترابية ومركباتها.

6 ـ اكتب التفاعلات الايونية التي تحدث في الماء بين :

أ ـ كلوريد الحديد (III) وكلوريد القصدير (II)

ب ـ الكلور وكبريتات الحديد (II) بوجود حمض الكبريت (VI) الممدد.

ج ـ اليود وثيوكبريتات الصوديوم.

د ـ الزنك وحمض كلوريد الهيدروجين

هـ ـ كبريتيد الهيدروجين وثنائي أوكسيد الكبريت.

و ـ ثنائي أوكسيد المنغنيز وحمض كلوريد الهيدروجين المركز.

7 ـ اذكر التفاعلات الكيميائية التي تحدث أثناء استحصال الرصاص من الغالينا (Galena) واستحصال الزنك من البلند (Blende).

8 ـ ما هي التفاعلات التي تحدث :

أ ـ بتسخين كبريتات الحديد (II)

ب ـ بإضافة محلول ممدد لسيانيد البوتاسيوم إلى محلول ممدد لنترات الفضة.

9 ـ بين طريقة لتحضير :

أ ـ $Fe_2(SO_4)_3$ انطلاقا من الحديد.

ب ـ $PbSO_4$ انطلاقا من الرصاص.

ج ـ $AlCl_3$.

10 ـ ماذا يحدث أثناء

أ ـ إضافة كمية زائدة من NaOH إلى محلول يحوي أيونات الزنك والمنغنيز.

ب ـ إضافة محلول ليوديد البوتاسيوم إلى معلق لكلوريد الفضة في الماء.
ج ـ إضافة الزنك إلى محلول حمضي حُلَّت فيه كبريتات الحديد (III).

11 ـ قارن بين هيدريدات أهم العناصر اللامعدنية.

12 ـ يشكل عنصر ما X أوكسيدين : الأول X_2O_3 ذو خواص مذبذبة والثاني X_2O_5 ذو خواص حمضية.
اقترح :
أ ـ صيغة الحمض المقابل لكل من هذين الأوكسيدين.
ب ـ طريقة لتحضير الكبريتيد X_2S_3 الذي لا يذوب في الماء.
ج ـ طريقة لتحضير الهيدريد XH_3.
أين يقع العنصر X في الجدول الدوري وكيف يتفاعل هذا العنصر مع HNO_3 المركز ؟

13 ـ قارن بين الخواص الكيميائية للكادميوم والعناصر المجاورة له في نفس المجموعة.

14 ـ عندما تكون لعنصر ما عدة درجات أكسدة، يتميز الأوكسيد الموافق لدرجة الأكسدة الصغرى بخواص قاعدية بينما يتميز الأوكسيد الموافق لدرجة الأكسدة القصوى بخواص حمضية وتكون الأكاسيد الوسطى مذبذبة. علل ذلك بالاعتماد على أمثلة.

15 ـ صنف مختلف هيدريدات العناصر مع إبراز خواص كل صنف منها.

16 ـ ناقش النواحي الهامة من حيث طرق التحضير والبنية والخواص الكيميائية للمركبات التالية :
P_4O_{10} ، ClO_2 ، SO_3 ، N_2O_4 و H_2O_2.

17 ـ كيف يمكن استحضار الكلوريد الغير مميه للعناصر التالية :
B ، C ، N و O ؟
أ ـ ما هي الخواص الفيزيائية لهذه الكلوريدات ؟
ب ـ كيف يتفاعل كل منها مع الماء ؟
ج ـ فسر أسباب الاختلاف بين تأثير الماء على الكلوريدات السابقة وتأثير الماء على فلوريدات العناصر نفسها.

18 ـ بين تأثير الحرارة على المركبات التالية :
$AlCl_3$، PCl_5، $KClO_3$ و $Hg(NO_3)_2$ و HF.

19 ـ تتميز المعادن الانتقالية بتشكيلها لأيونات ملونة وبتعدد درجات الأكسدة وبتشكيل أيونات ومركبات معقدة.
أبرز هذه الخواص عند الحديد والنيكل والمنغنيز.

20 ـ بين، بالاعتماد على أمثلة، التفاعلات النموذجية لمعدن ما، لأوكسيد مذبذب، لأوكسيد حمضي ولمركب مُخْتزِل.

21 ـ قارن بين خواص المركبات XO_2 حيث X يمثل عنصر معدني أو لا معدني.
للكلوريدات NCl_3 ، $AlCl_3$ ، PCl_3 ، $AuCl_3$ ، $BiCl_3$ و $FeCl_3$ نفس الصيغة العامة. هل تتوقع أن لهذه الكلوريدات نفس الخواص ؟

22 ـ علل تعدد درجات الأكسدة بالنسبة للعناصر الانتقالية اعتمادا على تركيبها الالكتروني ثم قارنه مع تعدد درجات الأكسدة في المجموعات p.

23 ـ علل استعمال المعادن الانتقالية كحفازات.

24 ـ يتحلل أيون اليورانيل وفقا للمعادلة : $UO_2 + H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)^- + H^+$
وتبلغ قيمة ثابت هذا التوازن $K = 106,3^{-5}$. احسب pH محلول يحوي $UO_2(NO_2)_2$ بتركيز 0,16 M

25 ـ قارن بين الخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر مجموعة المعادن القلوية ولمجموعة النحاس وعلل الفروق.

المراجع

- ج. اي. هوهي ترجمة د. حمد الله الهولدي ود. مار فياض-الكيمياء غير العضوية، الجزء الأول والجزء الثاني ـ منشورات مجمع اللغة العربية الأردني (1983).

- د. موفق شخاشيرو، د. هيام بيرقدار، د. يحيى القدسي-الكيمياء العامة اللاعضوية. المطبعة الجديدة، دمشق (1984).

- د. عبد المجيد البلخي، د. علي غوتوق، د. محمد حسن السمان-الكيمياء اللاعضوية. مطبعة خالد بن الوليد، دمشق (1984).

- د. محمد علي المنجد، عبد المجيد البلخي-الكيمياء اللاعضوية، المطبعة التعاونية. دمشق (1981-1982).

- د. هيام بيرقدار، كيمياء المعادن الانتقالية ـ الكيمياء اللاعضوية «3»، الشام للطباعة، دمشق (1983-1984).

— B. NEKRASSOV, Chimie minérale, Editions MIR, Moscou (1969).

— R. ARDITTI, P. COSTA, Y. QUERE, Chimie Générale, Tome 1, Masson et Cie, Paris (1966).

— W.E. ADDISON, Structural Principales in Inorganic Compounds Longmans, Green and Co Ltd. London (1967).

— W.E. DASENT : Inorganic Energetics Penguin Books, Bell and Bain, Ltd Glascow (1970).

— D.R. STRANKS, M.L. HEFFERMAN, K.C. LEE DOW, P.T, Mc TIQUE and G.R.A. WITHERS , Chemistry a Structural View, Cambridge University Press London, London (1974)

— G.I.B. BROWN, A New guide to Modern Valency Theory, Longman Group limited London (1972)

— J.S.F PODE, the Periodic Table : experiment and theory, Mills and Boon London (1971)

— ESMARCHS, GILREATH, Fontamental Concepts of Inorganic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Compagny Inc, New York (1958)

— L.A. HILLER Jr. and R.H., HERBER Principles of Chemistry, Mc Graw-Hill compagny Inc, New-York (1960)

— G. PANNETIER, Chimie Générale : atomistique et liaisons chimiques, Masson et Cie, Paris (1966)

— R. KERN et A. WEISBRAD, Thermodynamique de base pour mineralogistes, pétrographiques et géologiques, Masson et Cie Paris (1964)

— C.S.G PHILLIPS et R.J.P. WILLIAMS, Chimie Minérale , tome 2, Dunod, Paris (1971).

— R.V. PARISH, The Metallic Elements, Longman, London (1971)

— G.D. PARKES, Mellor's Modern Inorganic Chemistry Longmans Green and Co Ltd, London (1971)

— F. GALLAS : Chimie Minerale Théorique et Experimentale, Masson et Cie, Paris (1957)

— K.M. MACKAY and R.A. MACKAY, Introduction to Modern Inorganic Chemistry, International Text Book Compagny, London (1981)

— F.A. COTTON and G. WILIKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New-York (1972)

— H. REMY, Treatise in Inorganic Chemistry, ELservier Publinshing Compagny Amsterdam Vol. I and II (1956).

— C.S.G PHILLIPS and R.J.P WILLIAMS, Inorganic Chemistry, Oxford (1965)

— J.J. LAGOWSKI, Modern Inorganic Chemistry, Marcel Debber Inc (1973)

— P.J. DURRANT and B. DURRANT, Introduction to Advanced Inorganic Chemistry (2d Edition) Longman (1970)

— A. Dubois - SALMON, Chimie 1, moléculaire minerale, Masson (1976)

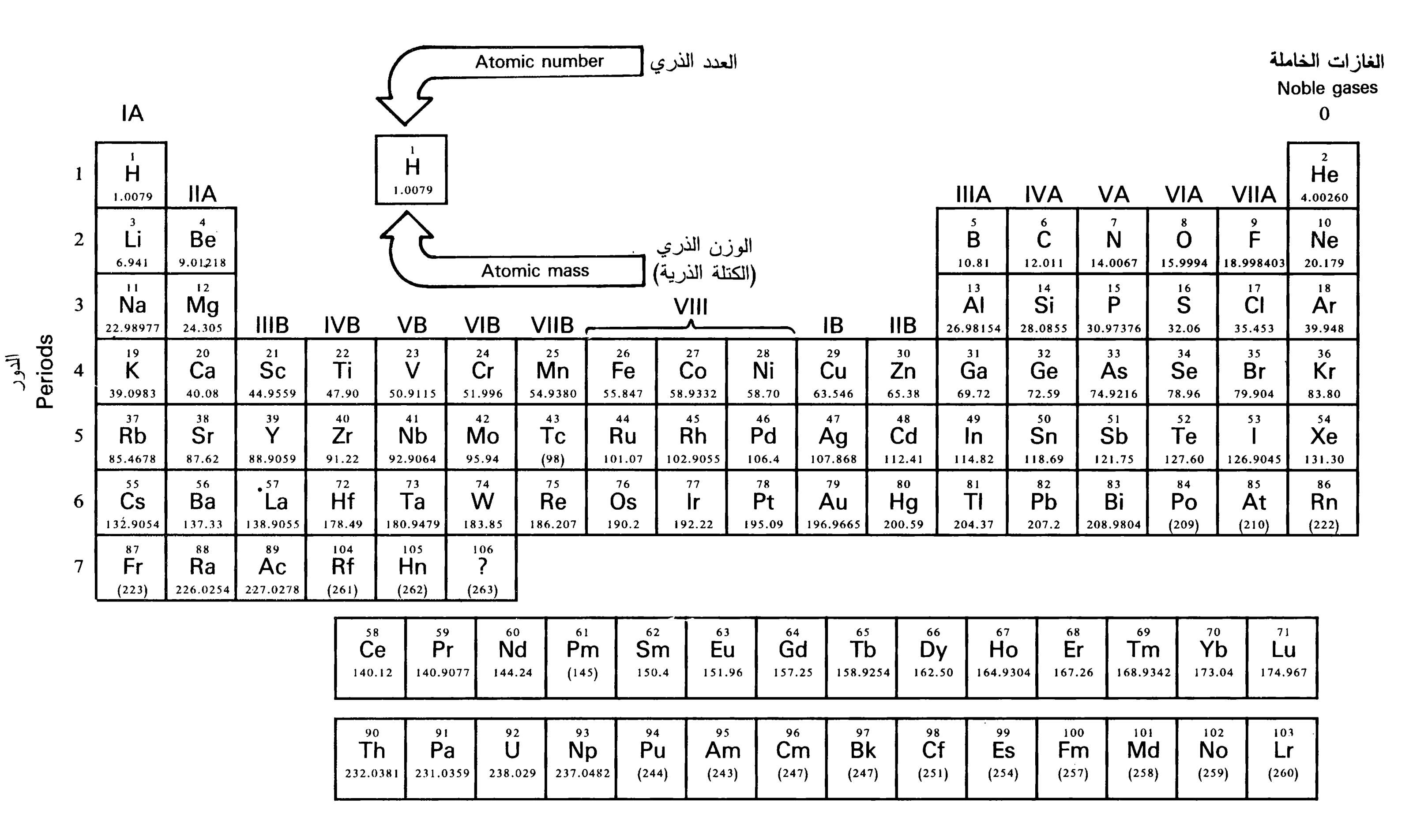
— B.J. AYLETT et B.C. SMITH, Problèmes de chimie physique générale et de chimie minérale, S.E.E.S., Paris (1968)

— Dictionnaire des métaux non Ferreux, Marabout Université, 233 (1973)

المحتـــوى


مطبعة المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية



Periods	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1	1 H 1.0079																	2 He 4.00260
2	3 Li 6.941	4 Be 9.01218											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.998403	10 Ne 20.179
3	11 Na 22.98977	12 Mg 24.305											13 Al 26.98154	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.0983	20 Ca 40.08	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.90	23 V 50.9115	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.30
6	55 Cs 132.9054	56 Ba 137.33	57 •La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.0254	89 Ac 227.0278	104 Rf (261)	105 Hn (262)	106 ? (263)												

58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9304	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.029	93 Np 237.0482	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

يسعد المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم أن تقدم الجزء الرابع من الكتاب المرجع في الكيمياء الذي انبثق عن المشروع الريادي لتطوير تدريس الكيمياء في المرحلة الثانوية بالوطن العربي، إلى واضعي المناهج، ومؤلفي الكتب، والمدرسين والطلاب في الوطن العربي، منهلا علميا عربيا يستقون منه، ومصدرا موثوقا يعودون إليه، وهو عميق في معلوماته، تربوي في منهجيته، ألفه نخبة من أساتذة الكيمياء العرب، مستخدمين فيه مصطلحات كيميائية موحدة، ولغة عربية واضحة.

وتأمل المنظمة أن يجد فيه المهتمون بشؤون الكيمياء في الوطن العربي : تطويرا وتدريسا ودراسة، ضالتهم المنشودة.

والله من وراء القصد

د. محيي الدين صابر

المدير العام

الثمن : 12 دولارا أو ما يعادلها